

Année 1965

N° d'ordre : 196

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Gilbert SINICKI

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

Mesure directe du coefficient d'effet Peltier aux moyennes et basses températures

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 2 Juin 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. BERNARD

Président

S. TEICHNER

F. DAVOINE

H. GUENNOG

}
Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gaillardon, 42

1965

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Gilbert SINICKI

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

**Mesure directe
du coefficient d'effet Peltier
aux moyennes et basses températures**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 2 Juin 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. BERNARD

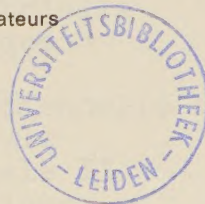
Président

S. TEICHNER

F. DAVOINE

H. GUENNOC

} Examinateurs



LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553406_0030

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOLDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale

Professeurs

MM. WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
D'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mlle CALAIS	Mathématiques C.S.U.
M. GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie Minérale

Maître de Conférences Adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Ce travail a été réalisé dans le département de Physique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur R. BERNARD, Directeur de ce département, qui a bien voulu nous accueillir dans son service et guider nos premiers pas dans la recherche thermodynamique.

Nous remercions vivement Messieurs les Professeurs S. TEICHNER et F. DAVOINE pour l'honneur qu'ils nous ont fait en s'intéressant à cette étude, en acceptant de participer à notre jury.

Monsieur H. GUENOC, Chef du Département de Recherches Physico-Chimiques de la C.S.F. a aimablement soutenu et orienté nos travaux. Il a accepté de participer à la Commission d'Examen ; qu'il nous soit permis de l'assurer, ici, de notre gratitude.

C'est Monsieur J.L. MACQUERON, Maître-Assistant à l'I.N.S.A. qui a suivi pas à pas le développement de cette étude. Il nous a fait bénéficier de sa grande expérience en ce domaine et nous a prodigué conseils et encouragements avec une constante cordialité. Par son dynamisme et sa sollicitude, il a su créer, autour de lui, une ambiance de travail sympathique et efficace.

Nous remercions également tous nos camarades de l'I.N.S.A. et particulièrement Monsieur R. GEYNET pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée dans la réalisation des appareillages.

SOMMAIRE

=====

INTRODUCTION

CHAPITRE I : MESURE PRECISE DU COEFFICIENT PELTIER

- I.1: Dispositif
- I.2: Principe de la mesure
- I.3: Résultats
- I.4: Conclusion

CHAPITRE II : MESURE DU COEFFICIENT PELTIER SUR LES PETITS ECHAN- TILLONS

- II.1: Dispositif
- II.2: Principe de la Mesure
- II.3: Résultats
- II.4: Conclusion

CHAPITRE III : APPLICATION A LA DETERMINATION DES CONDUCTIVITES THERMIQUES

- III.1: Principe
- III.2: Mesures
- III.3: Précision
- III.4: Conclusion

CHAPITRE IV : APPLICATION A LA MESURE DU COEFFICIENT PELTIER AUX BASSES TEMPERATURES

- IV.1: Montage expérimental
- IV.2: Résultats

CONCLUSION

INTRODUCTION

Parmi les processus de transformation électricité-chaleur, les phénomènes thermo-électriques présentent la propriété de réversibilité thermodynamique. Ils ont attiré l'attention de nombreux physiciens dont KELVIN et BOLTZMANN qui en ont donné une interprétation théorique.

EFFET SEEBECK

Lorsque dans un circuit composé de deux conducteurs dissemblables A et B, les jonctions sont à des températures différentes, il apparaît à ses bornes une force électromotrice thermique (f.e.m.t.) E_{AB} , caractérisant l'effet Seebeck. (Découvert en 1823).

Pour de petites différences de température entre les jonctions, la f.e.m.t. est proportionnelle à cette différence et dépend de la nature des matériaux constituant le circuit :

$$E_{AB} = \alpha_{AB} \cdot \Delta T$$

où α_{AB} est le coefficient relatif de Seebeck entre les matériaux A et B.

E_{AB} et α_{AB} sont considérés comme positifs si le courant conventionnel tend à aller de A vers B, à travers la jonction chaude.

L'expérience montre que la valeur de l'amplitude de la f.e.m.t. est indépendante de la répartition de la température entre les deux jonctions. Si T_i est la température d'un point arbitraire sur les conducteurs A ou B dont les jonctions sont respectivement aux températures T_0 et T_1 , nous pouvons écrire algébriquement :

$$E_{T_0 T_1} = E_{T_0 T_i} + E_{T_i T_1}$$

Cette propriété constitue la loi des températures intermédiaires.

.../...

D'autre part, si pour deux paires de conducteurs A,B et B,C, les f.e.m.t. obtenues sont respectivement : $E_{AB} = \alpha_{AB} \Delta T$, et $E_{BC} = \alpha_{BC} \Delta T$, un circuit composé des conducteurs A et C donne :

$$E_{AC} = E_{AB} + E_{BC} = (\alpha_{AB} + \alpha_{BC}) \Delta T .$$

Cette propriété additive, connue sous le nom de loi des conducteurs intermédiaires, permet de considérer le coefficient relatif de SEEBECK pour une paire de conducteurs, comme une différence de deux coefficients absolus :

$$\alpha_{AB} = \alpha_A - \alpha_B$$

EFFET PELTIER

Le phénomène inverse fut découvert en 1834 par J. PELTIER: un circuit composé de deux conducteurs dissemblables A et B, traversé par un courant continu I, fournit de la chaleur à une jonction et en absorbe à l'autre. La quantité de chaleur mise en jeu par unité de temps à chaque jonction est une fonction linéaire de l'intensité du courant : $W_{AB} = \bar{\pi}_{AB} \cdot I$

où $\bar{\pi}_{AB}$, coefficient relatif de PELTIER pour les conducteurs A et B ne dépend que de la nature des matériaux A et B. Comme l'effet précédent, l'effet PELTIER possède la propriété d'additivité, ce qui permet de définir un coefficient absolu d'effet PELTIER :

$$W_{AC} = W_{AB} + W_{BC}$$

$$\bar{\pi}_{AB} = \bar{\pi}_A - \bar{\pi}_B$$

EFFET THOMSON

W. THOMSON, examinant les résultats obtenus par SEEBECK et PELTIER, prédit l'existence d'un nouvel effet selon lequel un conducteur unique A, parcouru par un courant I et soumis à un gradient de température dT/dx , absorbe une certaine quantité de chaleur suivant la loi : $\Delta q_A = \tau_A I \frac{dT}{dx} \cdot \Delta t$

τ_A étant le coefficient de THOMSON pour le conducteur A.

Ces trois phénomènes désignés généralement sous le nom d'effets thermoélectriques sont illustrés par la figure 1.

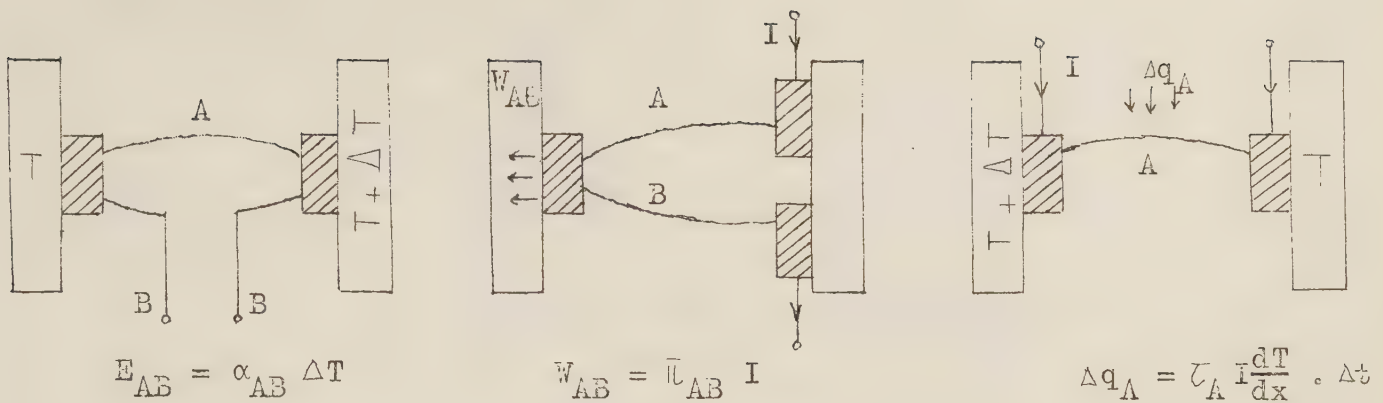


Figure 1

Les effets thermoélectriques

L'application des principes de la thermodynamique a permis d'obtenir les relations qui existent entre les coefficients de ces trois effets :

$$\bar{\pi}_A = \alpha_A \cdot T \quad \tau_A - \tau_B = T \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad \text{et} \quad \alpha_A = \int_0^T \frac{\tau_A}{T} dT$$

Les caractéristiques thermoélectriques d'un matériau sont généralement obtenues par la mesure du coefficient de SEEBECK (1 à 5). Les méthodes employées consistent à créer une différence de température entre les jonctions du thermoélément par application d'un gradient thermique important. De ce fait et compte-tenu de la difficulté de la détermination locale des températures, les résultats sont entachés d'erreurs systématiques.

Les techniques de mesure du coefficient PELTIER font appel à des méthodes de calorimétrie différentielle (6-7) ou de compensation directe (8 à 12). Les mesures sont délicates et les résultats restent médiocres en raison de la difficulté d'apporter l'énergie de compensation sur la soudure froide elle-même.

Dans le but de remédier à ces inconvénients, nous avons mis au point deux dispositifs basés sur un même principe et permettant la mesure précise du coefficient PELTIER et de la conductivité thermique.

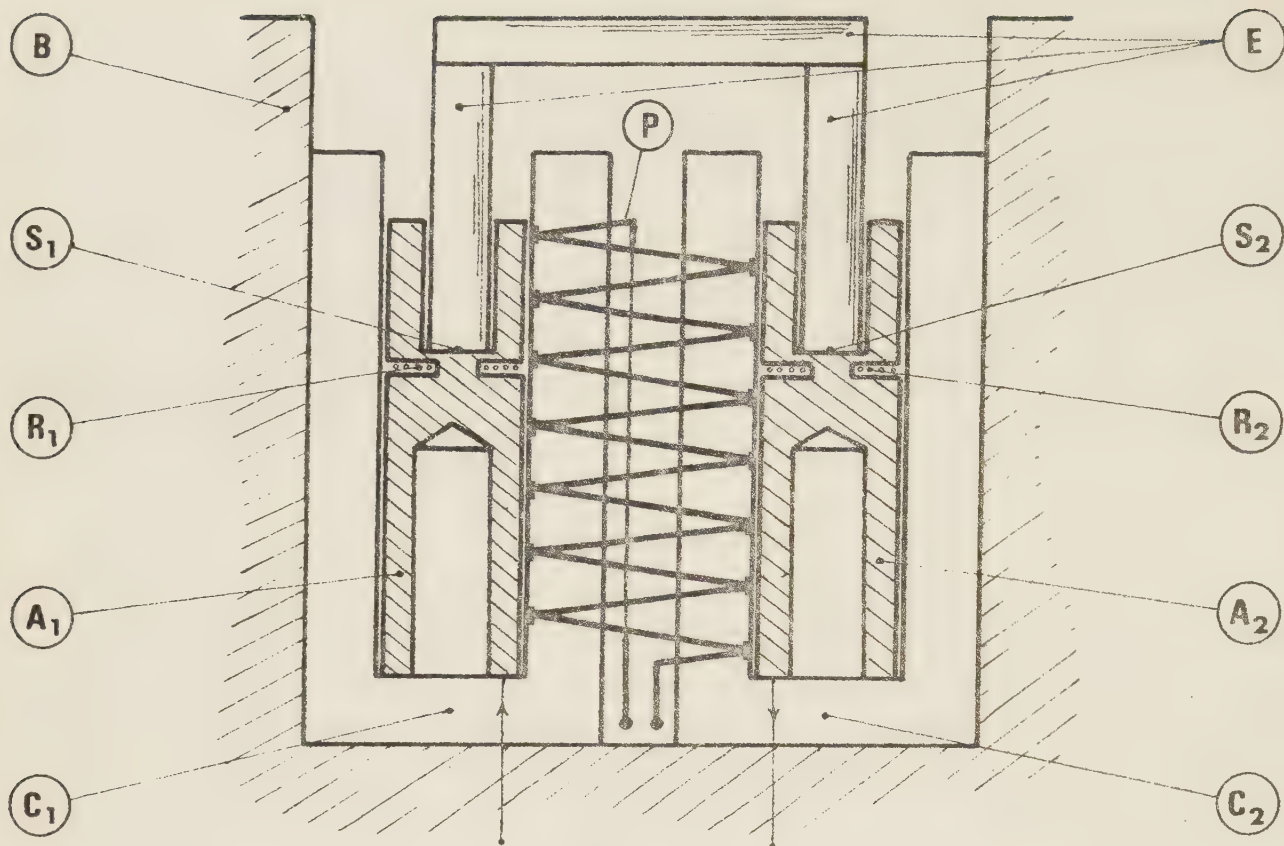


Fig. 2

Schéma de principe

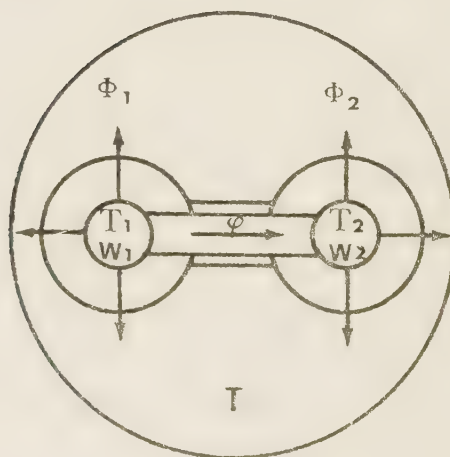


Fig. 3

CHAPITRE I

MESURE PRECISE DU COEFFICIENT PELTIER

=====

I. 1. DISPOSITIF

Deux barreaux de cuivre A_1 et A_2 sont reliés entre eux par l'échantillon, E dont on veut déterminer le coefficient PELTIER, et par une thermo-pile détectrice P (fig. 2). L'échantillon se compose de trois éléments identiques disposés en pont au-dessus du dispositif.

L'ensemble $A_1 - E - A_2$ forme un circuit thermoélectrique dans lequel un courant électrique provoque un effet PELTIER aux jonctions S_1 et S_2 . L'ensemble $A_1 - P - A_2$ placé dans un bloc isotherme B constitue un micro-fluxmètre différentiel (13) décrit en détail dans l'annexe I, page 47.

Chaque barreau, muni d'une résistance d'étalonnage et de compensation R, est relié thermiquement au bloc isotherme par l'intermédiaire d'un manchon isolant C.

Deux puissances W_1 et W_2 fournies respectivement par les enroulements R_1 et R_2 ont pour effet d'élever les barreaux A_1 et A_2 aux températures T_1 et T_2 et de produire les flux de perte suivants (fig. 3) :

Φ_1 et Φ_2 vers le bloc de température constante T,

φ dans l'ensemble pile thermoélectrique et échantillon.

Si nous appelons p_1 et p_2 les coefficients d'échange thermique entre les barreaux et le bloc isotherme, et p celui entre les deux barreaux, nous avons :

$$\Phi_1 = p_1 (T_1 - T) = p_1 \theta_1$$

$$\Phi_2 = p_2 (T_2 - T) = p_2 \theta_2$$

$$\varphi = p (T_1 - T_2) = p \theta$$

En admettant que les capacités calorifiques p_1 et p_2 des deux barreaux soient très grandes devant celles de la thermopile et de

l'échantillon, nous obtenons les équations différentielles suivantes :

$$\begin{aligned} W_1 &= p_1 \theta_1 + \mu_1 \frac{d\theta_1}{dt} + p\theta \\ W_2 &= p_2 \theta_2 + \mu_2 \frac{d\theta_2}{dt} + p\theta \end{aligned} \quad (\text{Eq. 1})$$

En raison de la symétrie du dispositif, nous pouvons écrire :

$$p_1 = p_2 \quad \text{et} \quad \mu_1 = \mu_2$$

L'équation 1 devient alors :

$$W_1 - W_2 = \theta(p_1 + 2p) + \mu_1 \frac{d\theta}{dt} \quad \text{dont la solution est :}$$

$$\theta = \frac{W_1 - W_2}{2p + p_1} \left[1 - \exp \left(-(2p + p_1)/\mu_1 \right) t \right] \quad (\text{Eq. 2})$$

Malgré les approximations faites dans ce calcul les résultats expérimentaux confirment bien cette équation.

En régime permanent la différence de température θ entre les barreaux est proportionnelle à la différence des puissances fournies sur chacun d'eux :

$$\theta = \frac{W_1 - W_2}{2p + p_1} \quad (\text{Eq. 3})$$

Cette équation est rigoureuse.

La différence de température θ est détectée par la thermopile qui délivre une tension e telle que : $e = n \alpha \theta = A (W_1 - W_2)$, le coefficient de proportionnalité A étant uniquement fonction du nombre n de couples de la thermopile, de leur pouvoir thermoélectrique α et des coefficients d'échange p_1 et p .

En pratique, ce coefficient A dépend aussi des chutes de température qui existent entre les soudures de la pile et les barreaux de référence, mais reste néanmoins constant dans le domaine d'utilisation de l'appareillage.

Enfin, ce dispositif possède l'avantage d'être parfaitement symétrique si les coefficients de pertes p_1 et p_2 sont égaux. Cette symétrie ne dépend pas des contacts des thermocouples avec les barreaux de référence, dans la mesure où l'on peut négliger les échanges thermiques entre la pile et le bloc isotherme.

I - 2) PRINCIPE DE LA MESURE

Un courant continu I traversant l'élément thermoélectrique $A_1 - E - A_2$ (Fig.2) a pour effet de créer respectivement dans les barreaux A_1 et A_2 :

- les puissances thermiques dues à l'effet PELTIER, πI et $-\pi I$ sur les jonctions S_1 et S_2
- les puissances JOULE, dues aux différentes résistances électriques, $r_1 I^2$ et $r_2 I^2$

La force électromotrice e obtenue aux bornes de la thermopile est :

$$|e| = A \left[2 \pi I + (r_1 - r_2) I^2 \right]$$

Pour déterminer le terme $(r_1 - r_2)$, nous avons deux possibilités :

a) faire passer dans le circuit un courant alternatif de valeur efficace I , l'effet PELTIER ne se manifeste pas et la f.e.m. obtenue est :

$$|e_1| = A (r_1 - r_2) I^2$$

b) inverser le sens du courant continu I , la f.e.m. obtenue dans ce cas est :

$$|e'| = A \left[2 \pi I + (r_2 - r_1) I^2 \right]$$

d'où : $|e| + |e'| = 4 A \pi I$ et $|e| - |e'| = 2 A (r_1 - r_2) I^2$

Connaissant A , on en déduit le coefficient PELTIER relatif de l'échantillon.

I - 2°) 1. Détermination expérimentale de A

Le coefficient A peut facilement être déterminé par la création d'une puissance W connue sur un des enroulements d'étalonnage. La f.e.m. obtenue est alors : $e = A W$, d'où l'on déduit A .

Il reste à montrer que le coefficient A est pratiquement indépendant de la source d'énergie thermique.

Dans le cas de l'effet PELTIER, l'apport d'énergie thermique se fait sur la soudure même.

La fraction de cette énergie dérivée dans l'échantillon est relativement faible en raison de l'importance du chemin thermique existant entre les deux jonctions S_1 et S_2 ; ceci est dû aux deux résistances de passage entre les trois éléments de l'échantillon et aux dimensions de celui-ci.

Dans le cas de l'effet JOULE produit sur l'enroulement d'étalonnage, la fraction de la chaleur dérivée dans l'échantillon

est moins grande en raison des résistances thermiques supplémentaires dues aux deux jonctions. L'écart entre ces deux flux de chaleur dérivés conduit à une incertitude ΔA sur le coefficient A et par suite à une erreur $\Delta \bar{\mu}$ sur la mesure du coefficient PELTIER.

I - 2° 2. Détermination expérimentale de ΔA

La valeur maximum de l'incertitude sur le coefficient A relatif à l'effet PELTIER peut être déterminée. Il suffit pour cela, de munir l'échantillon lui-même de résistances d'étalonnage de façon à pouvoir créer indifféremment une puissance Joule de part et d'autre de chaque jonction (fig. 6 page 12).

Le coefficient A correspondant à la valeur vraie de $\bar{\mu}$ est nécessairement compris entre les coefficients A' et A'' fournis respectivement par les étalonnages sur le barreau de référence et sur l'échantillon:

$$\Delta A \text{ max} = A' - A'' \quad \text{avec} \quad A' < A < A'' \quad \text{soit :} \quad \Delta A/A \text{ max} = \frac{(A' - A'')}{A} = \frac{2(A' - A'')}{A' + A''}$$

Nous avons déterminé expérimentalement cette incertitude maximum dans deux cas extrêmes.

Ainsi pour un matériau tel que le fer pur commercial, assez bon conducteur et ayant un coefficient Peltier faible, l'erreur maximum observée est de 1,2%. La reproductibilité des mesures étant parfaitement réalisée, nous avons voulu vérifier ce résultat en créant un effet PELTIER dans le circuit et en compensant par effet JOULE du côté de la jonction froide jusqu'à annuler la f.e.m. délivrée par la thermopile détectrice.

Les deux valeurs expérimentales de $\bar{\mu}$, obtenues ainsi par compensation JOULE de part et d'autre de la jonction froide, ne diffèrent entre elles que de 1,2%, confirmant le résultat précédent.

Le chemin thermique de l'enroulement résistant du barreau de référence à la jonction voisine, est par construction, inférieur à celui de la jonction à l'enroulement de l'échantillon.

En conséquence, la valeur expérimentale de $\bar{\mu}$ la plus proche de la valeur vraie est celle obtenue par compensation sur le barreau de référence. L'erreur ainsi commise, due à l'emplacement du bobinage résistant, est bien inférieure à 1% dans ce cas défavorable.

Par contre, pour un matériau semi-conducteur, de conductivité faible et de coefficient PELTIER élevé, tel que le Tellurure de Bismuth fritté, l'incertitude maximum ainsi déterminée est de

0,3%. Comme nous pouvions le prévoir, cette incertitude est bien plus faible en raison de la mauvaise conduction thermique de cet échantillon.

L'erreur maximum commise sur $\bar{\pi}$, lors de la mesure par compensation, doit être égale à celle, commise sur le coefficient A, calculée par détermination préalable des coefficients A' et A". En effet, en faisant passer un courant I dans le thermoélément et en compensant par une puissance W'_1 sur l'enroulement du barreau de référence, nous avons :

$$A [2 \bar{\pi} I + (r_1 - r_2) I^2] = A' W'_1$$

où A est le coefficient vrai de proportionnalité dans le cas de dégagement de chaleur sur la jonction même. L'inversion du courant nous donne :

$$A [2 \bar{\pi} I + (r_2 - r_1) I^2] = A' W'_2$$

soit en faisant la somme de ces deux équations : $\bar{\pi} \text{ vrai} = \frac{A' (W'_1 + W'_2)}{4AI}$

L'erreur systématique commise sur $\bar{\pi}$ provient du fait que l'on confond les termes A et A' en écrivant $\bar{\pi} = W'_1 + W'_2 / 4I$, soit une incertitude relative $(\frac{\Delta \bar{\pi}}{\bar{\pi}})' = \frac{A' - A}{A}$.

En compensant sur l'échantillon lui-même, nous avons :

$$\bar{\pi} \text{ vrai} = \frac{A'' (W''_1 + W''_2)}{4AI}$$

avec une incertitude relative $(\frac{\Delta \bar{\pi}}{\bar{\pi}})'' = \frac{A'' - A}{A}$

sachant que A est compris entre A' et A'', l'incertitude maximum obtenue sur la valeur de $\bar{\pi}$ est :

$$\frac{\Delta \bar{\pi}}{\bar{\pi}} \text{ max.} = (\frac{\Delta \bar{\pi}}{\bar{\pi}})' + (\frac{\Delta \bar{\pi}}{\bar{\pi}})'' = \frac{A' - A''}{A} = 2 \frac{A' - A''}{A' + A''}$$

Le parfait accord des résultats expérimentaux et théoriques exprime que les pertes par rayonnement et convection n'affectent en rien la précision des mesures. (Annexe II, page 49).

D'autre part ces résultats démontrent qu'il est inutile d'effectuer des mesures par compensation, souvent longues et fastidieuses.

Il serait souhaitable de déterminer d'une manière précise l'écart entre la valeur de A et celles de A' et A'' par l'emploi d'un échantillon étalon. Or il ne nous a pas encore été possible d'acquérir un échantillon dont le coefficient PELTIER soit donné avec une précision suffisante pour réaliser cet essai.

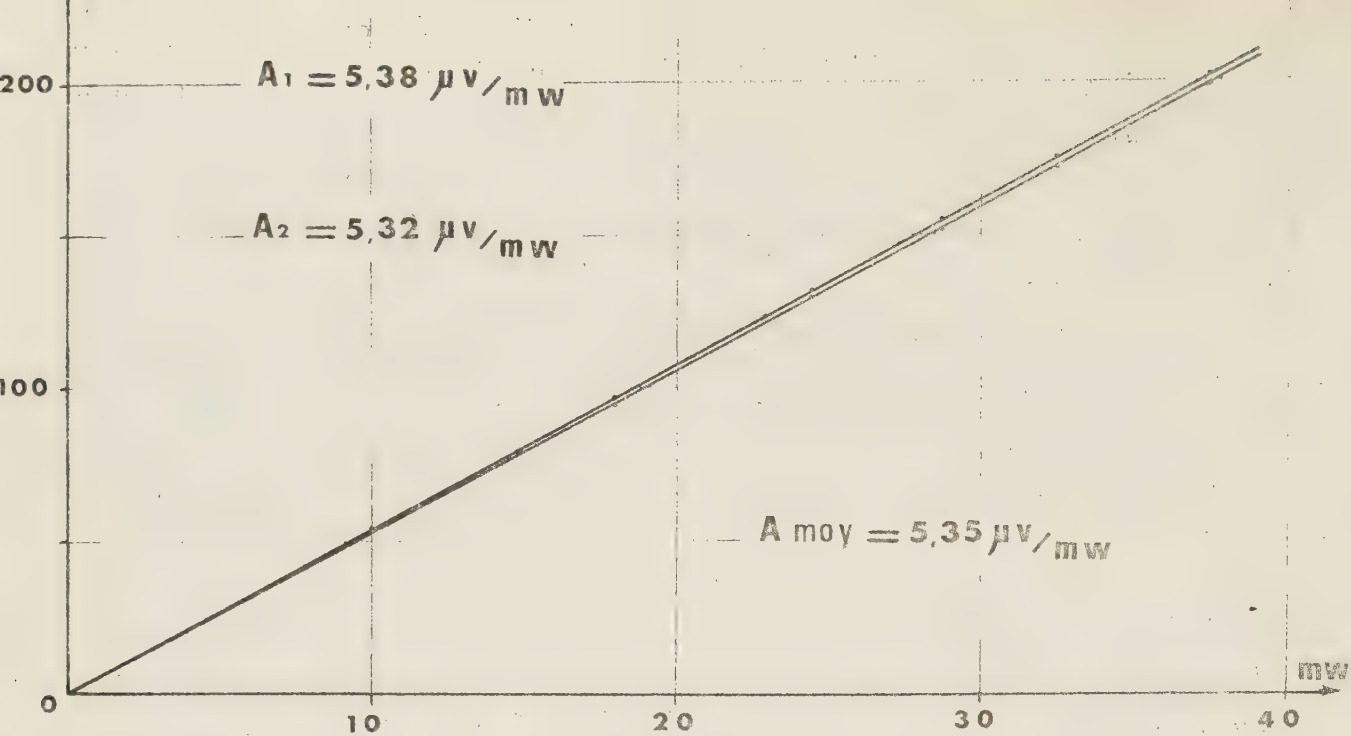


Fig. 4

Etalonnage en déviation

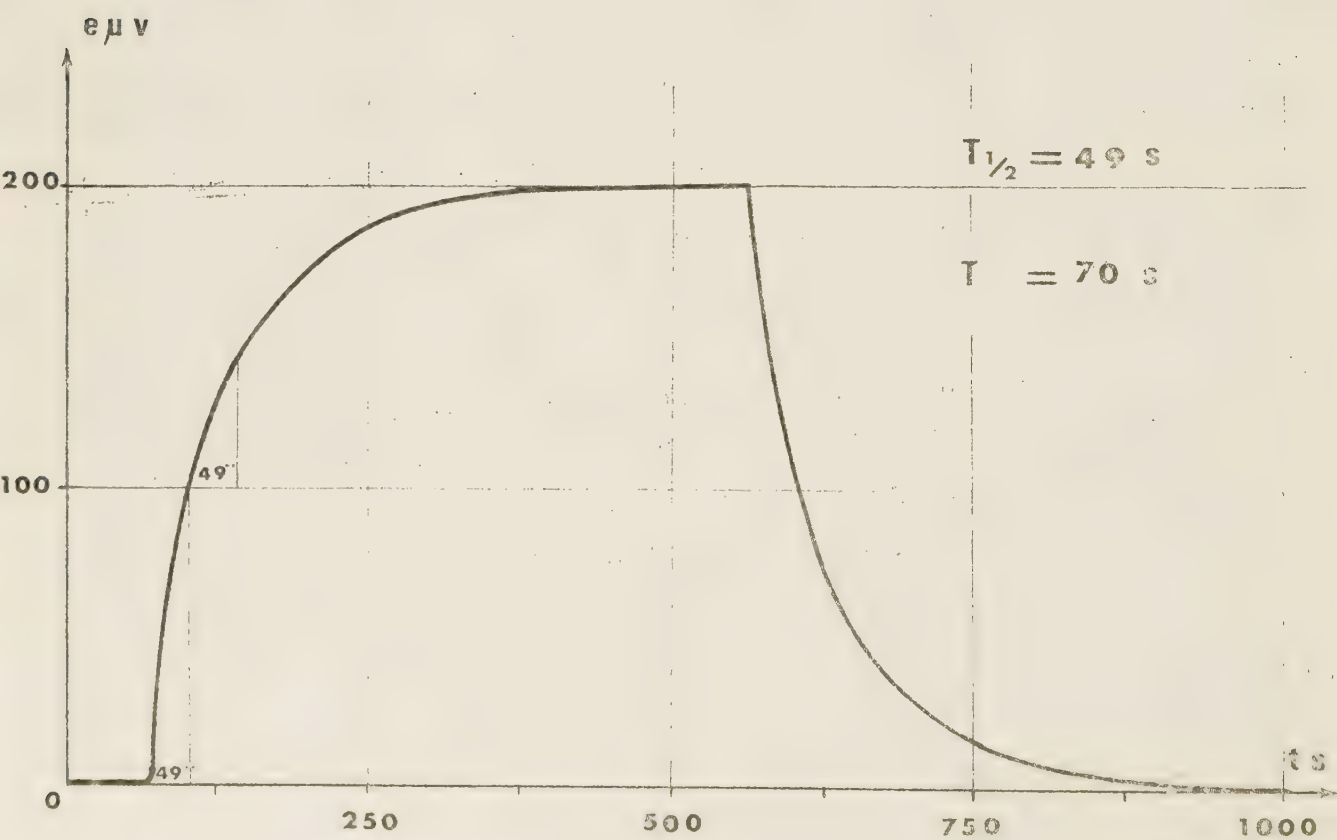


Fig. 5

Constante de temps

I - 3. RESULTATS

L'expression générale et théorique de la tension e délivrée par la thermopile lorsque une puissance constante W apparaît dans un enroulement d'étalonnage est :

$$e = \frac{n\alpha W}{2p + p_1} \left[1 - \exp \left(- \frac{2p + p_1}{\tau_1} t \right) \right]$$

soit $e = A.W (1 - \exp t/\tau)$, expression dans laquelle A et τ sont les deux constantes caractérisant, l'une la sensibilité, l'autre le temps de réponse de l'appareil.

I - 3°). 1. Sensibilité

Nous avons tout d'abord vérifié la proportionnalité entre la puissance W créée et la f.e.m. obtenue aux bornes de la pile, en l'absence d'échantillon. Cette proportionnalité s'est révélée excellente comme le montre la figure 4. Le coefficient A , donnant la sensibilité n'est autre que la pente de la droite $e = f(W)$. L'appareil décrit précédemment donne pour A la valeur intrinsèque de 5,35 mV/Watt. Pour avoir une idée concrète de cette sensibilité, ajoutons que sur l'enregistrement, la déviation est de 18 millimètres par milliwatt. Si les coefficients p_1 et p_2 sont différents nous devons observer deux sensibilités différentes suivant le barreau sur lequel est dissipée la puissance W : nous observons en fait une différence de 1% sur le coefficient A , ce qui nous permet d'égaliser les deux coefficients p_1 et p_2 . Nous verrons qu'une légère dissymétrie n'influe pas sur les mesures.

I - 3°). 2. Constante de temps

La figure 5 montre que la courbe $e = f(t)$ peut pratiquement être confondue avec une exponentielle de constante de temps de 70 secondes. Ce temps, relativement faible, permet d'effectuer des mesures assez rapides : le régime permanent est atteint au bout de 8 minutes.

I - 3°). 3. Influence de l'emplacement de la résistance d'étalonnage

L'appareil étant destiné à des mesures d'effet PELTIER, nous avons jugé utile de faire un étalonnage en plaçant dans les barreaux de référence deux échantillons identiques, non pontés, munis d'enroulements résistants (fig. 6).

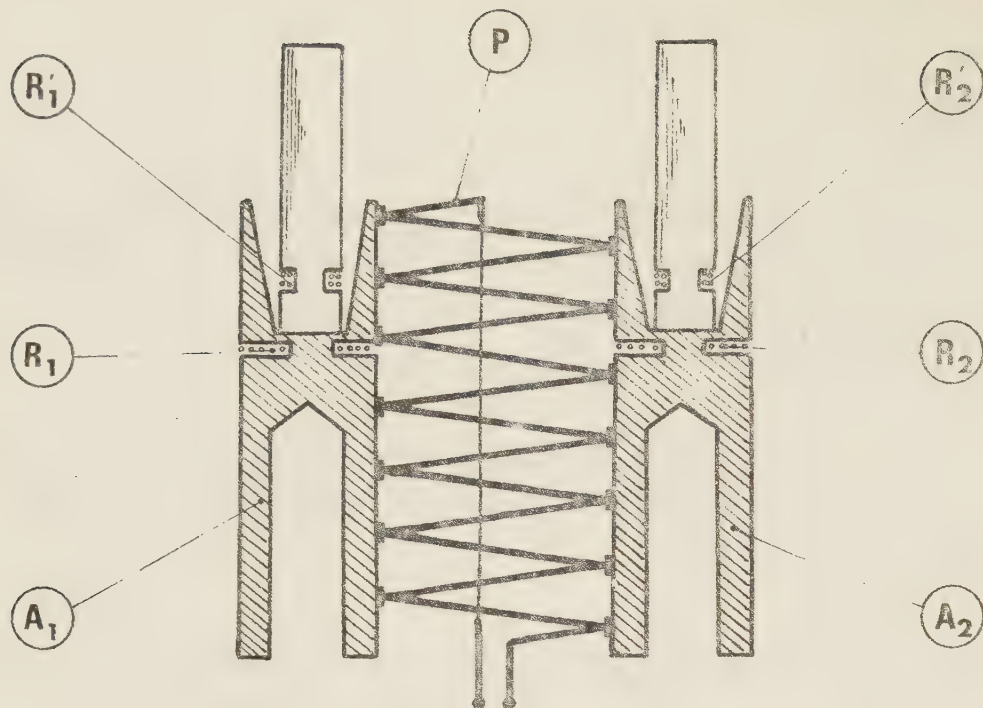


Fig. 6

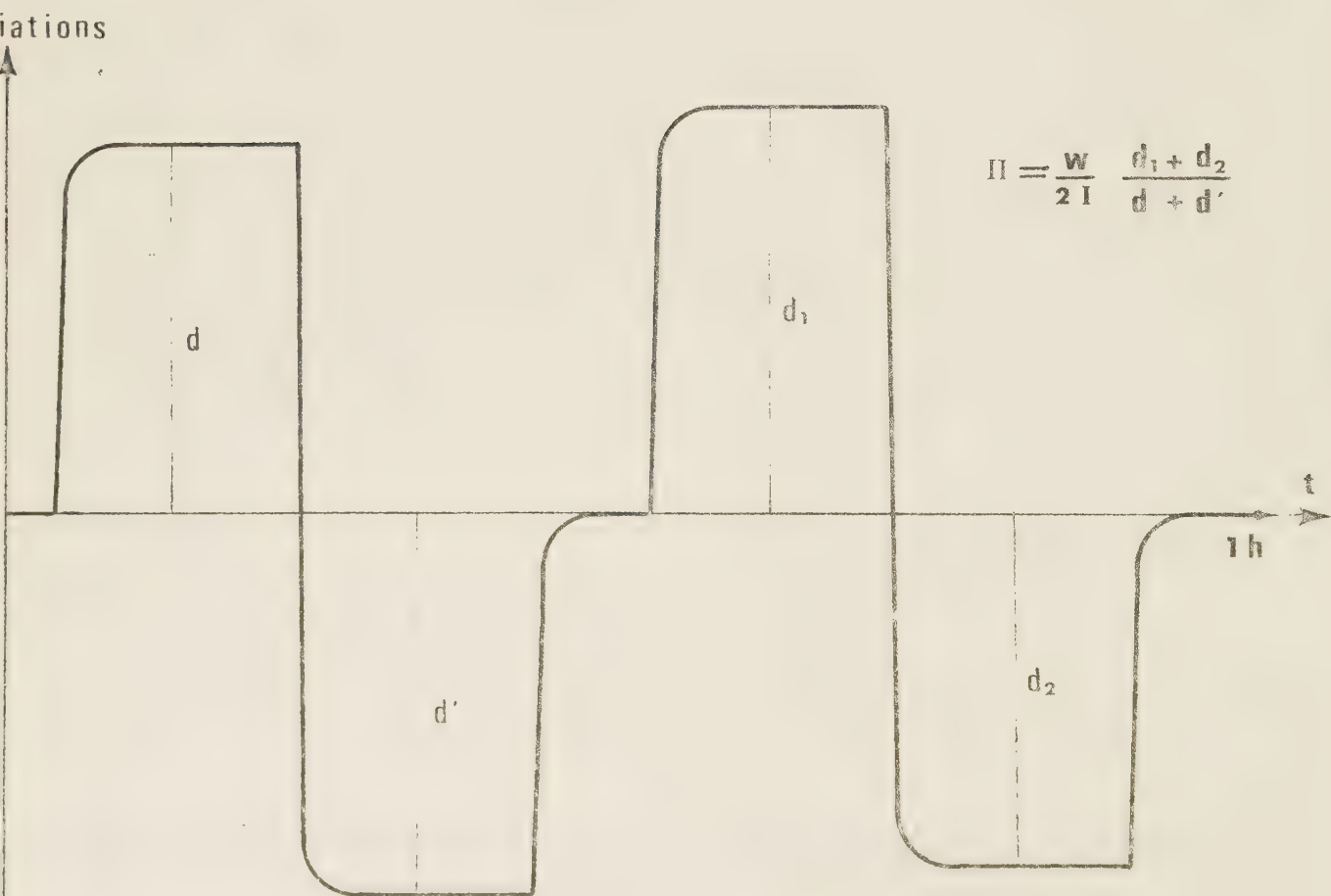


Fig. 7

Les résultats sont les suivants : le facteur A de sensibilité reste constant à 0,3% près, que la puissance W soit fournie sur le matériau de référence ou sur l'échantillon. La constante de temps, par contre, augmente de 9 secondes, conformément à la théorie : la capacité calorifique p_1 de l'ensemble référence-échantillon étant plus élevée alors que les pertes p et p_1 ne varient pas.

I - 3°).4. Pratique de la mesure de $\bar{U}$

Pour effectuer des mesures très précises, il est indispensable de refaire un étalonnage pour chaque échantillon en raison du flux qui le traverse. Cette mesure nous donne une déviation d pour une puissance W fournie sur un enroulement. Ensuite, nous faisons passer un courant continu I dans les deux sens. Nous obtenons deux déviations d_1 et d_2 .

Le coefficient PELTIER à la température T est donné par la relation :

$$\bar{U}_{(T)} = \frac{W}{4I} \cdot \frac{(d_1 + d_2)}{d}$$

Notons que si les déviations obtenues pour une même puissance W sur les deux enroulements ne sont pas parfaitement identiques ($p_1 \neq p_2$), le coefficient PELTIER est donné par la relation :

$$\bar{U}_{(T)} = \frac{W}{2I} \cdot \frac{(d_1 + d_2)}{(d + d')}$$

La durée de l'opération ne dépasse pas une heure.

Un exemple de mesure est donné sur la figure 7.

I - 3°).5. Résultats expérimentaux sur la mesure de $\bar{\pi}$

Cas de Bi_2Te_3 fritté

Le tableau ci-dessous représente les déterminations de $\bar{\pi}$ et α sur un échantillon du type P. Ces essais ont été échelonnés sur une durée de six mois.

θ d°C	I_{mA}	$\bar{\pi}$ mV	α $\mu\text{V}/\text{d}^\circ$	Mode opératoire
23,5	50	63,5	213,8	Etalonnage préalable sur le matériau de référence
24	50	63,5	213,3	"
24,5	95	62,75	211,2	"
24,8	100	63,2	212,5	"
24	160	63,5	213,8	"
24	160	63,2	212,5	Etalonnage préalable sur l'échantillon
24	160	63	212,8	Compensation sur le matériau de référence
24	160	63,5	213,8	"
25	97	63	211,5	"
24,8	98	63,2	212,5	"
24	160	63,50	213,8	Compensation sur l'échantillon

Ces mesures nous donnent pour α une valeur moyenne de :

$$\alpha_{(24^\circ)} = 212,5 \pm 1,3 \text{ } \mu\text{V}/\text{d}^\circ$$

Bi₂Te₃ fritté type N

$\theta^{\circ}\text{C}$	I_{mA}	$\bar{U} \text{ mV}$	$\alpha_{\mu\text{V}/\text{d}^{\circ}}$	Mode opératoire
23,4	50	46,2	156	étalonnage préalable
23	50	46,5	157	"
25	60	46,7	156,8	"
25	63	46,6	156,5	compensation
23	133	46,2	156	"

Soit le résultat $\alpha_{24^{\circ}} = - (156,5 \pm 0,5) \mu\text{V}/\text{d}^{\circ}$

Compte-tenu de la précision des appareils de mesure utilisés, nous pouvons admettre que dans le cas des échantillons à forts pouvoirs thermoélectriques, l'incertitude commise sur les mesures ne dépasse pas 1%.

Pour effectuer des mesures sur des échantillons de pouvoir thermoélectrique moyen, nous avons choisi du Bismuth et de l'Antimoine Prolabo en poudre. Les barreaux ont été coulés à l'air libre et ont pu de ce fait s'oxyder.

Résultats pour le Bismuth

$\theta^{\circ}\text{C}$	I_{mA}	$\bar{U} \text{ mV}$	$\alpha_{\mu\text{V}/\text{d}^{\circ}}$	Mode opératoire
26	200	11,92	39,85	Etalonnage préalable
26	100	11,80	39,5	Compensation
26	500	11,76	39,4	"

Soit : $\alpha_{(26^{\circ})} = - (39,6 \pm 0,25) \mu\text{V}/\text{d}^{\circ}$

Résultats pour l'Antimoine

θ °C	I mA	$\bar{U}$ mV	α $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	Mode opératoire
25	300	9,66	32,4	Etalonnage préalable
23	300	9,70	32,7	"
24	300	9,80	33	Compensation

Soit : $\alpha_{(24^\circ)} = (32,7 \pm 0,3) \mu\text{V}/^\circ\text{C}$

Dans le cas de l'antimoine, nous avons fait deux mesures à 51°C et 72°C qui nous donnaient respectivement pour α 35,5 et $37,7 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Ces résultats mettaient en évidence un coefficient de température de $0,1 \mu\text{V}/^\circ\text{C}^2$, conforme à ce que donne la littérature. Ils montrent que dans le cas d'échantillons à coefficient PELTIER moyen, l'incertitude est d'environ 1%.

Résultats pour le fer pur commercial

Nous avons jugé utile de faire des mesures sur un matériau ayant un faible coefficient PELTIER et une assez grande conductivité thermique. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

θ °C	I mA	$\bar{U}$ mV	α $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	Mode opératoire
20	800	3,31	11,30	Etalonnage sur matériau de référence
20	800	3,30	11,26	"
24	500	3,38	11,28	"
24	500	3,42	11,50	Etalonnage sur échantillon
24	500	3,38	11,38	Compensation sur matériau de référence
24	500	3,42	11,50	Compensation sur échantillon

Soit : $\alpha_{(24^\circ)} = (11,38 \pm 0,12) \mu\text{V}/^\circ\text{C}$

L'incertitude sur α , dans ce cas ne dépasse toutefois pas 2%. Rappelons que tous les résultats précédents sont donnés par rapport au cuivre.

I - 4. CONCLUSION

Les mesures ont été effectuées à des températures voisines de l'ambiante, l'appareillage étant thermostaté ou soigneusement calorifugé.

Un étalonnage préalable tenait compte du flux de chaleur qui traversait l'échantillon. Dans le cas où il n'est pas nécessaire d'avoir des résultats très précis, l'étalonnage unique réalisé sans échantillon ($A = 18 \text{ mm/mW}$) est suffisant.

Les échantillons de fer et de Tellure de Bismuth donnent respectivement des déviations de 17,3 et 17,7 mm/mW.

Ceci montre que pour des mesures à 5% près, l'étalonnage préalable n'est pas nécessaire et la durée de la mesure ne dépasse pas 20 minutes ; d'autre part, nous avons remarqué que la constante de temps déterminée à partir des courbes obtenues avec et sans échantillon varie très peu. En effet, nous voyons dans l'expression $\tau = \frac{\mu_1}{2p + p_1}$ que les quantités μ_1 et p augmentent simultanément. Dans nos expériences, la variation relative maximale de τ était de 2%.

Enfin, la plus grande f.e.m. enregistrée lors de nos expériences était de 100 μ Volts, ce qui correspond à une différence de température ΔT entre les soudures chaudes et froides de la pile :

$$\Delta T = e/n\alpha = 100/50.67 = 3.10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}$$

On montre (14) que les chutes de température entre les soudures de la pile et les matériaux de référence sont très importantes. Néanmoins, l'écart de température entre nos deux cellules ne dépasse pas $1/10^\circ$ de degré. Ceci nous permet de confondre la température moyenne de l'échantillon avec celle du bloc isotherme. Nous pouvons négliger les pertes de chaleur vers le milieu environnant

(Annexe II page 49) ainsi que l'influence de l'effet Thomson sur les résultats. En effet, dans l'échantillon, le gradient maximum de température est de $1/1000^{\circ}$ par millimètre. La précision des résultats présente un grand intérêt pour la suite de nos expériences.

CHAPITRE II

MESURE DU COEFFICIENT PELTIER SUR LES PETITS ECHANTILLONS

Le dispositif précédent, bien que fournissant des résultats très précis, nécessite des échantillons constitués par trois éléments identiques. Or il arrive fréquemment qu'on soit en présence d'échantillon unique et ayant des dimensions restreintes comme c'est le cas pour certains monocristaux ou pastilles frittées. C'est pourquoi, nous avons été amenés à mettre au point un dispositif permettant l'étude de petits échantillons. (15).

II - 1. DISPOSITIF

Deux fluxmètres mesurent les échanges thermiques se faisant entre les jonctions d'un circuit thermoélectrique référence-échantillon-référence et un bloc isotherme. Ce dispositif simple pourvu d'enroulements de compensation et d'étalonnage par effet Joule, permet des mesures absolues du coefficient PELTIER et de la conductivité thermique de matériaux de dimensions restreintes.

La figure 8 représente le schéma de principe : l'échantillon est serré entre deux barreaux de référence A_1 et A_2 rigoureusement symétriques. Cet ensemble constitue un thermoélément dans lequel nous pouvons faire passer un courant.

Chaque barreau de référence, muni d'un enroulement résistif R est relié thermiquement à un bloc isotherme B , par l'intermédiaire d'un fluxmètre F . Les fluxmètres sont constitués par des piles thermoélectriques à semi-conducteurs et donnent dans nos conditions d'emploi une f.e.m. proportionnelle au flux qui les traverse :

$$e = k\Phi$$

Les enroulements résistifs sont placés aussi près que possible des jonctions S de façon à ce que les chemins thermiques résistance-jonction et résistance-bloc soient très différents.

En l'absence d'échantillon, une puissance Joule W fournie dans l'enroulement R_1 engendre une f.e.m. e_1 délivrée par le fluxmètre F_1 telle que :

$$e_1 = \frac{n\alpha W}{p} (1 - \exp(-\frac{p}{P}t)) = k_1 W (1 - \exp(-\frac{t}{\tau}))$$

soit en régime permanent : $e_1 = k_1 W$.

Le coefficient de proportionnalité k_1 dépend du nombre n d'éléments constituant le fluxmètre, de leur pouvoir thermoélectrique α et de la conductance thermique p existant entre R_1 et le bloc B.

La même puissance W fournie dans l'enroulement R_2 engendre aux bornes du fluxmètre F_2 une f.e.m. $e_2 = k_2 W$.

Ces deux équations nous permettent de déterminer la valeur des coefficients k_1 et k_2 caractérisant la sensibilité des fluxmètres.

En présence d'un échantillon, une puissance W fournie par l'enroulement R_1 se divise en deux flux Φ_1 et φ_{12} (figure 9).

Les fluxmètres F_1 et F_2 sont alors traversés respectivement par les flux Φ_1 et Φ_2 tels que :

$$\Phi_1 = W - \varphi_{12} = (1 - a_{12})W \quad \text{avec } a_{12} = \frac{\varphi_{12}}{W}$$

$$\Phi_2 = \varphi_{12} = a_{12} \cdot W$$

Le coefficient a_{12} caractérise le rapport des résistances thermiques qui existent entre l'enroulement R_1 et le bloc isotherme B suivant les deux directions opposées.

Les deux fluxmètres délivrent respectivement des f.e.m. e_1 et e_2 :

$$e_1 = k_1 \Phi_1 = k_1 (W - \varphi_{12}) = k_1 W (1 - a_{12})$$

$$e_2 = k_2 \Phi_2 = k_2 \varphi_{12} = k_2 W a_{12}$$

Les deux thermopiles branchées en opposition produisent une f.e.m.

$$E_1 : E_1 = e_1 - e_2 = k_1 W - \varphi_{12} (k_1 - k_2) = W [k_1 - a_{12} (k_1 + k_2)] = C_1 \cdot W$$

Pour les mêmes raisons, une puissance W dissipée dans l'enroulement R_2 engendre une f.e.m. E_2 telle que :

$$- E_2 = k_2 W - \varphi_{21} (k_1 + k_2) = W [k_2 - a_{21} (k_1 + k_2)] = C_2 \cdot W$$

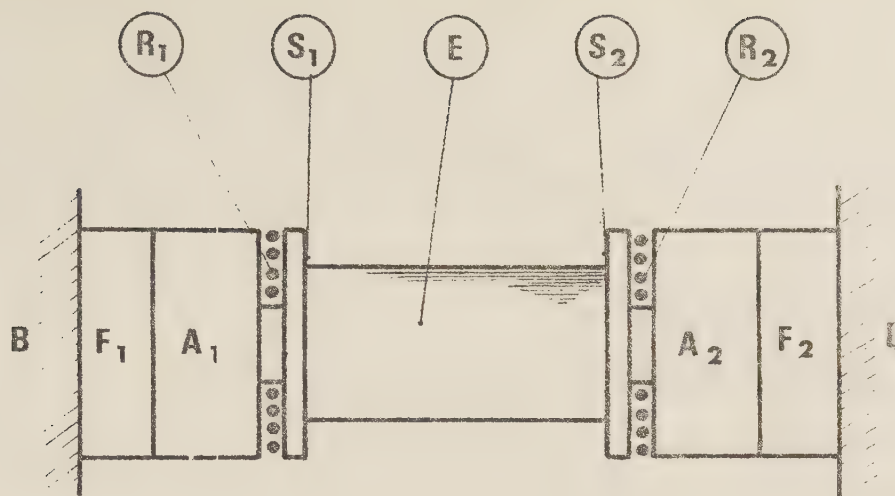


Fig. 8

Schéma de principe

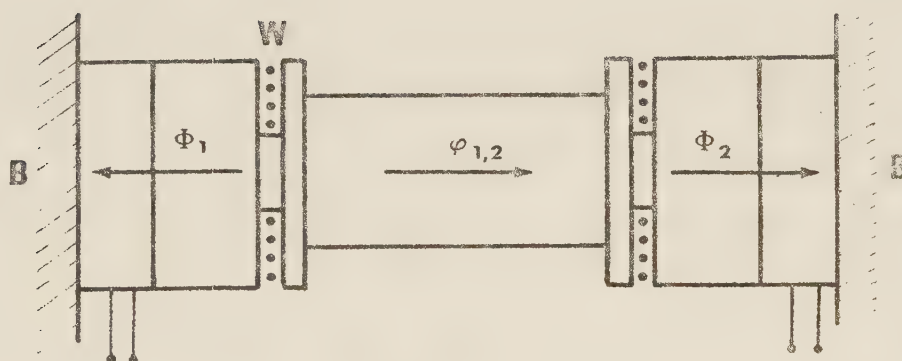


Fig. 9

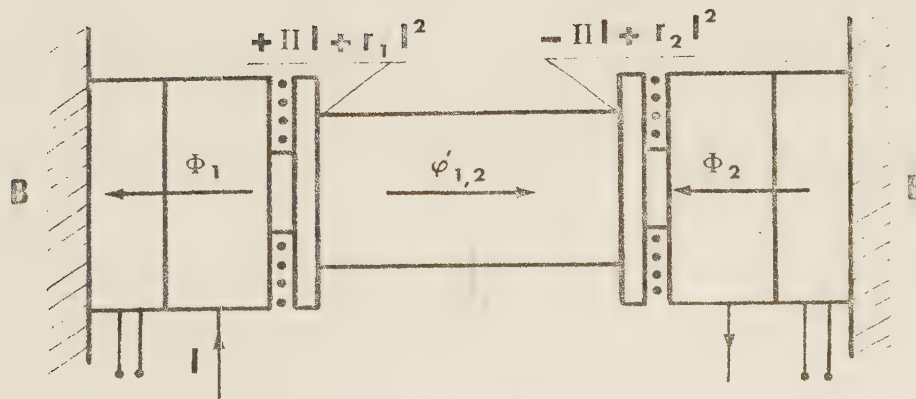


Fig. 10

La somme des valeurs absolues de ces deux tensions est :

$$E = |E_1| + |E_2| = (k_1 + k_2) [W - (\varphi_{12} + \varphi_{21})] = (C_1 + C_2)W = K.W \text{ (Equ.5)}$$

II - 2. PRINCIPE DE LA MESURE

II. 2°).1. Détermination théorique de $\bar{\pi}$

Lorsqu'un courant continu I traverse le thermoélément A_1-E-A_2 , les flux Φ_1 et Φ_2 sont respectivement (figure 10) :

$$\Phi_1 = \bar{\pi} I + r_1 I^2 - \varphi'_{12}$$

$$\Phi_2 = -\bar{\pi} I + r_2 I^2 + \varphi'_{12}$$

φ'_{12} représente le flux traversant l'échantillon et $\bar{\pi}$ le coefficient relatif de PELTIER entre le matériau de référence A et l'échantillon. Les résistances r_1 et r_2 comprennent les résistances de contact aux jonctions ainsi que celles des divers éléments du thermoélément. La f.e.m. délivrée par les deux fluxmètres montés en opposition est :

$$E'_1 = k_1 \Phi_1 - k_2 \Phi_2 = (k_1 + k_2) (\bar{\pi} I - \varphi'_{12}) + I^2 (k_1 r_1 - k_2 r_2)$$

En inversant le sens du courant I, la f.e.m. devient :

$$- E'_2 = (k_1 + k_2) (-\bar{\pi} I - \varphi'_{21}) + I^2 (k_2 r_2 - k_1 r_1)$$

La somme des valeurs absolues de ces deux f.e.m. est :

$$E' = |E'_1| + |E'_2| = (k_1 + k_2) [2 \bar{\pi} I - (\varphi'_{12} + \varphi'_{21})] \quad \text{(Equ.6)}$$

En appelant a' le coefficient de proportionnalité entre le flux φ' et les puissances thermiques dissipées, nous avons :

$$\varphi'_{12} = a'_{12} [2 \bar{\pi} I + I^2 (r_1 - r_2)]$$

$$\varphi'_{21} = a'_{21} [2 \bar{\pi} I + I^2 (r_2 - r_1)]$$

L'équation 6 peut donc s'écrire :

$$E' = 2 \bar{\pi} I (k_1 + k_2) [1 - (a'_{12} + a'_{21})] + (k_1 + k_2) (r_1 - r_2) (a'_{12} - a'_{21}) I^2 \quad \text{(Equ.7)}$$

Par analogie avec l'équation (5), cette relation peut être mise sous la forme suivante :

$$E' = (C_1' + C_2') 2 \bar{\mu} I + (k_1 + k_2) (r_1 - r_2) (a_{12}' - a_{21}') I^2 \text{ ou encore:}$$

$$E' = K' . 2 \bar{\mu} I + (k_1 + k_2) (r_1 - r_2) (a_{12}' - a_{21}') I^2 \quad (\text{Equ.8})$$

Cette équation peut être simplifiée pour diverses raisons: l'échantillon étant bien serré entre les deux matériaux de référence, les valeurs des deux résistances électriques de contact aux jonctions sont voisines et le terme $r_1 - r_2$ devient très petit.

D'autre part, les conductances thermiques des éléments $A_1 F_1$ et $A_2 F_2$ étant par construction très peu différentes, il en est de même pour les deux coefficients a_{12}' et a_{21}' .

Enfin, comme nous le verrons par la suite, la grande sensibilité du dispositif permet d'utiliser des courants I très faibles, en particulier dans le cas de mesures sur des échantillons semi-conducteurs.

Le terme en I^2 est donc négligeable et l'équation 8 peut s'écrire :

$$E' = K' . 2 \bar{\mu} I \quad (\text{Equ.9})$$

II - 2°) 2. Détermination expérimentale directe

Un courant I traversant successivement dans les deux sens le thermoélément $A_1 - E - A_2$ fait apparaître aux bornes des fluxmètres branchés en opposition deux tensions dont la somme en valeur absolue est donnée par l'équation 9 : $E' = K' . 2 \bar{\mu} I$

Ensuite, une puissance W fournie successivement dans les enroulements R_1 et R_2 permet la détermination du coefficient K par application de l'équation 5 : $E = (C_1 + C_2) . W = K . W$

Le coefficient $\bar{\mu}$ est obtenu à partir de ces deux équations par la relation :

$$\bar{\mu} = \frac{W}{2I} \frac{E' K}{E K'} \quad (\text{Equ.10})$$

En admettant que les lieux de dégagement de chaleur PELTIER et de chaleur JOULE d'étalonnage sont thermiquement confondus, les coefficients a_{12} et a'_{12} sont égaux ainsi que a_{21} et a'_{21} ; cette égalité entraîne celle des coefficients K et K' :

$$\text{d'où : } \bar{U} = \frac{W}{2I} \frac{E'}{E} \text{ et l'erreur systématique ainsi}$$

$$\text{commise est : } \frac{\Delta \bar{U}}{\bar{U}} = \frac{K' - K}{K'}$$

II - 2°) 3. Détermination par compensation

La f.e.m. engendrée par la chaleur PELTIER aux bornes des deux fluxmètres est annulée à l'aide d'une puissance JOULE W créée dans l'enroulement proche de la jonction froide : $k_1 \bar{\Phi}_1 = k_2 \bar{\Phi}_2$

En faisant passer le courant I dans les deux sens et en compensant respectivement avec les puissances W et W' , nous obtenons :

$$\bar{U}.I (k_1+k_2) = k_2 W + (k_1+k_2) \varphi''_{12} + I^2 (k_2 r_2 - k_1 r_1)$$

$$\bar{U}.I (k_1+k_2) = k_1 W' + (k_1+k_2) \varphi''_{21} + I^2 (k_1 r_1 - k_2 r_2)$$

φ''_{12} et φ''_{21} représentent deux flux qui subsistent dans l'échantillon malgré la compensation. Généralement très faibles, on peut les négliger, d'où la valeur de $\bar{U}$:

$$\bar{U} = \frac{k_1 W' + k_2 W}{2I (k_1 + k_2)}$$

La compensation résulte de la superposition d'une puissance JOULE et d'une puissance PELTIER. Ces deux puissances n'étant pas dissipées exactement au même endroit, les approximations faites, ainsi que l'erreur systématique commise sur la valeur de $\bar{U}$, sont les mêmes que dans la méthode directe décrite précédemment.

II - 2°) 4. Détermination par compensation double

La tension délivrée par chaque pile est enregistrée séparément et on compense avec une puissance W telle que :

$$e_1 = \frac{k_2}{k_1} e_2$$

Cette équation entraîne $\bar{\Phi}_1 = \bar{\Phi}_2$ et en première approximation l'égalité des températures aux deux jonctions, soit un flux nul dans l'échantillon. Nous pouvons donc écrire :

$$2 \bar{\mu} I = W + (r_2 - r_1) I^2$$

et par inversion du courant :

$$2 \bar{\mu} I = W' + (r_1 - r_2) I^2$$

soit : $4 \bar{\mu} I = W + W'$

Cette méthode, n'utilisant pas le montage différentiel, demande un calorifugeage tel que la température du bloc isotherme reste constante à $1/5000^\circ$ près, ce qui est pratiquement irréalisable si l'on veut que l'appareillage reste maniable.

II - 2°) 5. Cas particulier

Lorsque l'on possède un grand choix de piles thermoélectriques, le dispositif est construit avec celles qui ont les caractéristiques les plus voisines : $k_1 = k_2$, ce qui permet d'écrire pour la méthode de compensation simple :

$$\bar{\mu} = \frac{W + W'}{4 I}$$

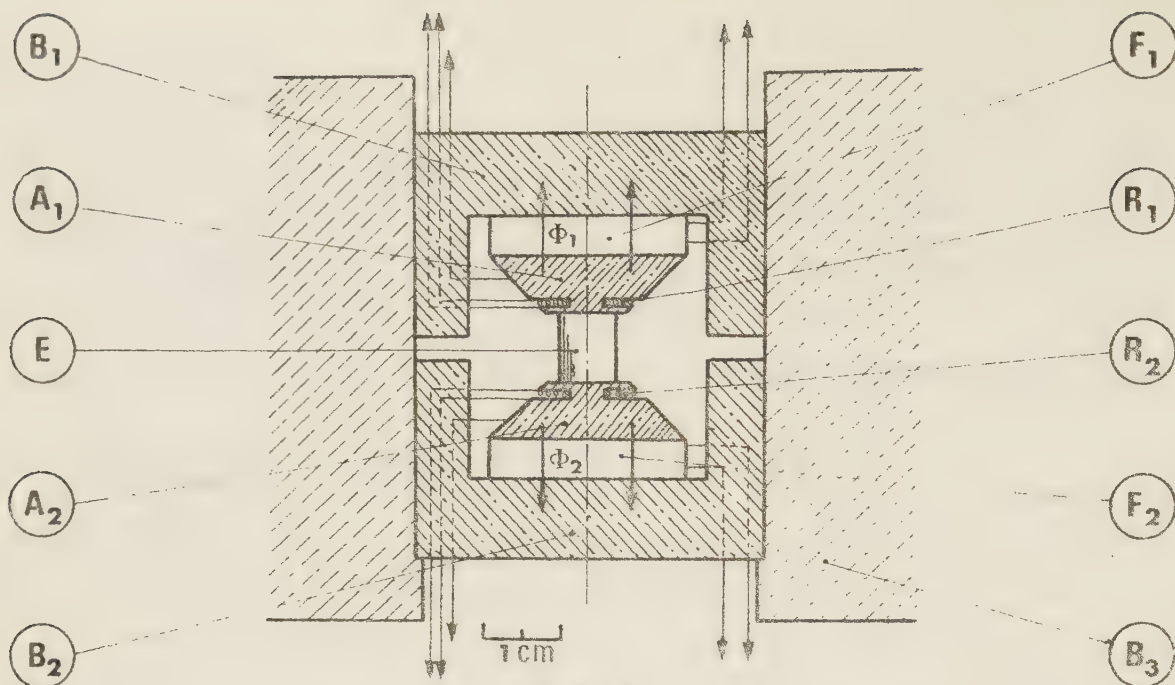


Fig. 11

Dispositif de mesure

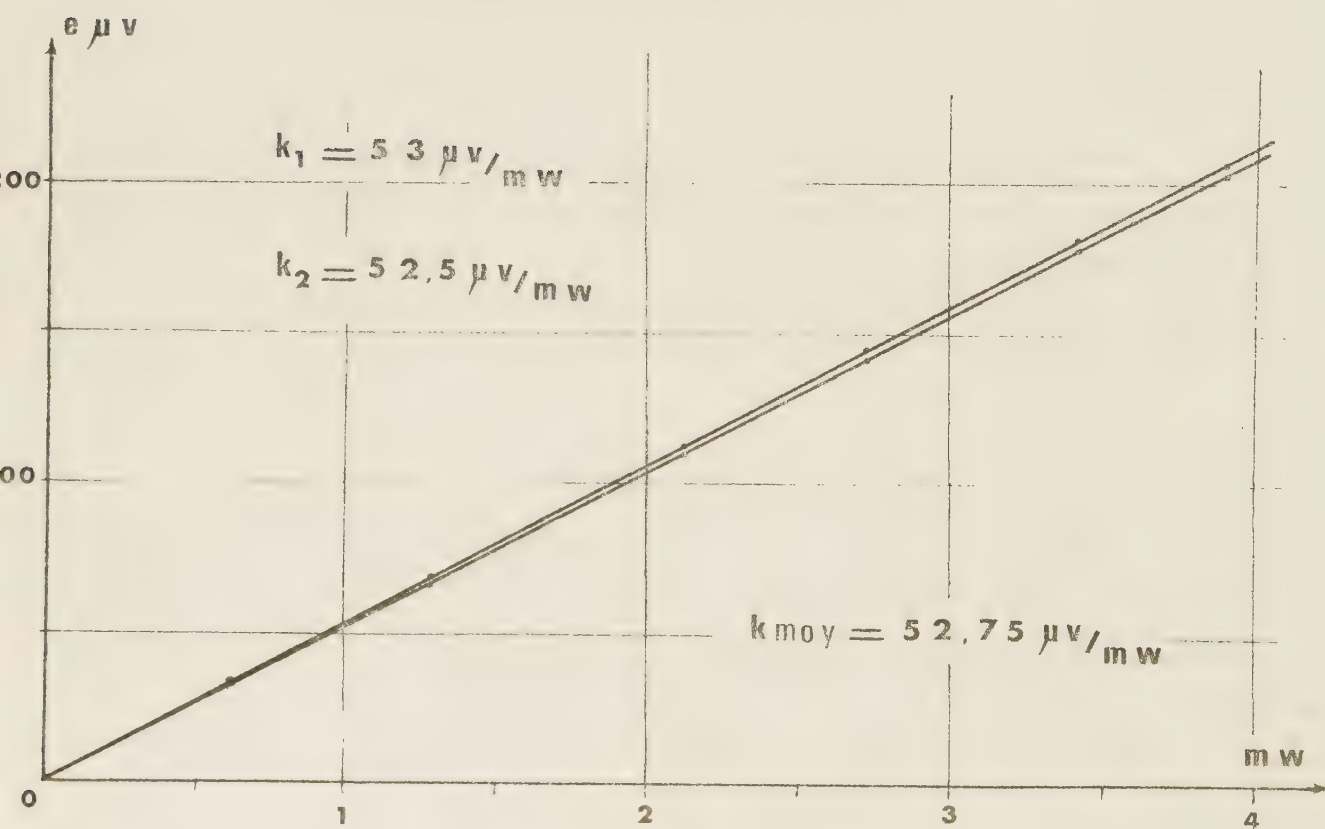


Fig. 12

Etalonnage en déviation

II - 3. RESULTATS

Les mesures ont été effectuées avec le dispositif représenté sur la figure 11. Les matériaux de référence sont constitués par deux cônes en cuivre rigoureusement symétriques. Chaque cône porte à son extrémité une résistance de 500 ohms bobinée avec du constantan de 5/100mm.

Les fluxmètres sont constitués par des piles thermoélectriques à semi-conducteurs de type commercial (Frigatrons C.I.C.E. : Tellurure de Bismuth dopé P et N).

II - 3a) 1. Sensibilité

Nous avons vérifié la proportionnalité entre la puissance W créée et la f.e.m. délivrée aux bornes des deux fluxmètres branchés en opposition, en l'absence d'échantillon.

Les résultats sont portés sur la figure 12.

Nous obtenons deux droites distinctes : leur pente représente la sensibilité des deux fluxmètres, soit $k_1 = 53$ μ volts par milliwatt et $k_2 = 52,5$ microvolts par milliwatt.

Ce dispositif est environ dix fois plus sensible que le précédent, et la sensibilité en déviation est de 173mm/mW.

En présence d'un échantillon, par contre, le flux qui traverse celui-ci diminue considérablement la sensibilité apparente, surtout dans le cas d'un matériau bon conducteur.

II - 3a) 2. Constante de temps

En l'absence d'échantillon, la constante de temps n'est que très peu supérieure à celle déterminée pour le dispositif de précision : elle est en effet de 84 secondes.

De même que la sensibilité, cette constante de temps baisse considérablement lorsque l'on met un échantillon dans le dispositif : cette variation peut d'ailleurs être utilisée pour la mesure relative de la diffusivité de l'échantillon.

II - 3°) 3. Résultats expérimentaux

Il nous a été possible de déterminer les coefficients PELTIER des échantillons utilisés dans la première partie, à l'exception de Bi_2Te_3 , type N. Ce dernier a malheureusement été endommagé et nous n'avons pu trouver un autre échantillon issu du même lot de fabrication.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

échantillon	$\theta^\circ\text{C}$	I_{mA}	$\bar{U}_{\text{mV}}$	$\alpha_{\mu\text{V}/\text{d}^\circ}$	Ecart avec les mesures précises
Bi_2Te_3 type N	25	6	48,2	161,5	fournies par le premier dispositif
	24,5	40	48,2	162	
	24	90	47,8	160,5	
	25	6	48	161	
Bi_2Te_3 type P	22	5	60,25	204	- 4%
	22,5	15	60,4	204,5	
	25	30	60,6	204	
	22	5	59,8	203	
Antimoine	24	200	9,35	31,5	- 4%
	24	50	9,28	31,2	
Fer	24	300	2,76	9,30	- 17%
	24	400	2,78	9,34	
	24	200	2,82	9,50	

II - 3°) 4. Interprétation

Ces valeurs du coefficient α sont inférieures aux valeurs "étalons" déterminées à l'aide du dispositif précédent (chapitre I). Cet écart provient uniquement de la faible longueur des échantillons utilisés dans ce dispositif. Le flux qui les traverse, prend de l'importance en raison de leur grande conductance thermique, et varie suivant le lieu et la nature du dégagement de chaleur.

Le flux φ traversant l'échantillon lors d'un dégagement

de chaleur JOULE est inférieur au flux φ' provoqué par un effet PELTIER de même puissance ; par conséquent l'erreur relative systématique commise sur la valeur de $\bar{u}$ est négative :

$$K' < K \longrightarrow \bar{u}_{\text{mesuré}} < \bar{u}_{\text{vrai}}$$

En faisant intervenir les différentes résistances thermiques du circuit, un calcul simplifié donne :

$$\frac{K' - K}{K} = \frac{\bar{u}_{\text{mesuré}} - \bar{u}_{\text{vrai}}}{\bar{u}_{\text{vrai}}} = \frac{2 \rho_S \cdot \lambda_E}{(2 \rho_S + \rho) (\lambda_E + \lambda_A)}$$

avec :

ρ_S = résistance thermique de passage aux jonctions

ρ = résistance thermique de l'échantillon

λ_E = conductivité thermique de l'échantillon ($\rho = 1/S \cdot \lambda_E$)

λ_A = conductivité thermique du matériau de référence.

Cette équation montre que pour un échantillon de faible conductivité, la résistance ρ_S influe peu sur la mesure et n'entraîne qu'une erreur minime.

Par contre, pour un matériau bon conducteur, ρ_S devient prépondérant et conduit à de grandes erreurs.

Il convient donc, quel que soit l'échantillon, de diminuer ρ_S le plus possible en polissant les surfaces et en assurant un bon serrage.

II - 4. CONCLUSION

Le gradient de température dans l'échantillon ne dépasse pas $1/100^\circ\text{C}/\text{mm}$, ce qui permet de connaître avec précision la température moyenne de celui-ci. Les pertes superficielles n'influencent pas les mesures (Annexe II). Un aspect intéressant de la méthode réside dans le fait que les résultats sont dans de larges proportions indépendants de la forme et des dimensions de l'échantillon ($30 \leq S \leq 150 \text{ mm}^2$, $4 \leq L \leq 20 \text{ mm}$). Ce dispositif fonctionne sous vide élevé à condition d'assurer un bon contact thermique aux jonctions par un film de graisse. Le domaine d'utilisation est limité actuellement entre $- 50^\circ\text{C}$ et $+ 100^\circ\text{C}$ par les caractéristiques des fluxmètres employés.

Les mesures ne nécessitent aucune détermination de température, si ce n'est celle du bloc isotherme. La possibilité de tenir compte de l'erreur systématique permet d'accepter une précision au moins égale, sinon meilleure, que celle obtenue avec le dispositif précédent.

L'utilisation de fluxmètres à semi-conducteurs confère à ce dispositif une sensibilité bien supérieure à celle des appareils existants. En particulier, il est dix fois plus sensible que le premier dispositif. Cette grande sensibilité permet de détecter des faibles variations de la grandeur à mesurer et de réaliser un dispositif de mesures relatives de grande précision.

Un autre avantage de cet appareil réside dans la simplicité de sa construction. Les éléments qui le constituent sont limités par des surfaces planes et parallèles qui viennent s'appliquer les unes sur les autres. De cette façon, il est aisé de modifier la géométrie de l'ensemble pour l'adapter à d'autres mesures physiques (16).

Enfin, cet appareillage permet d'effectuer des mesures rapides ($\frac{1}{2}$ heure) sur des échantillons de forme quelconque sans aucune altération de ceux-ci, ce qui est avantageux pour un contrôle de fabrication.

CHAPITRE III

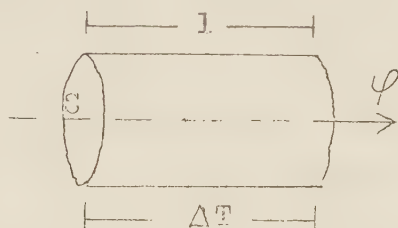
APPLICATION A LA DETERMINATION DES CONDUCTIVITES THERMIQUES

III - 1. PRINCIPE

Le dispositif précédent est particulièrement adapté à la mesure de la conductivité thermique des métaux et semi-conducteurs par la méthode des fluxmètres (1, 7, 17, 18).

La conductivité d'un matériau est donnée par la relation :

$$\lambda = \frac{1}{S} \cdot \frac{\varphi}{\Delta T}$$



ΔT est la différence de température aux extrémités de l'échantillon et φ le flux qui le traverse.

Les deux grandeurs φ et ΔT sont provoquées dans l'échantillon, introduit dans le dispositif, par une puissance JOULE W dissipée sur un des enroulements d'étalonnage (fig. 11, page 26).

La f.e.m. délivrée par les deux fluxmètres en opposition est :

$$E = k_1 (W - \varphi) - k_2 \varphi$$

Celle délivrée par le thermoélément référence-échantillon-référence est :

$$e = \alpha \Delta T = \frac{\overline{U}}{T} \Delta T$$

Ces deux f.e.m. sont enregistrées simultanément et permettent de déterminer les valeurs de φ et ΔT , les coefficients k_1 et k_2 étant fournis par un étalonnage préliminaire sans échantillon :

$$E_1 = k_1 W \quad \text{et} \quad E_2 = k_2 W$$

La connaissance des caractéristiques géométriques de l'échantillon nous permet alors d'écrire :

$$\lambda = \frac{1}{S} \cdot \frac{E_1 - E}{E_1 + E_2} \cdot \frac{W \alpha}{e}$$

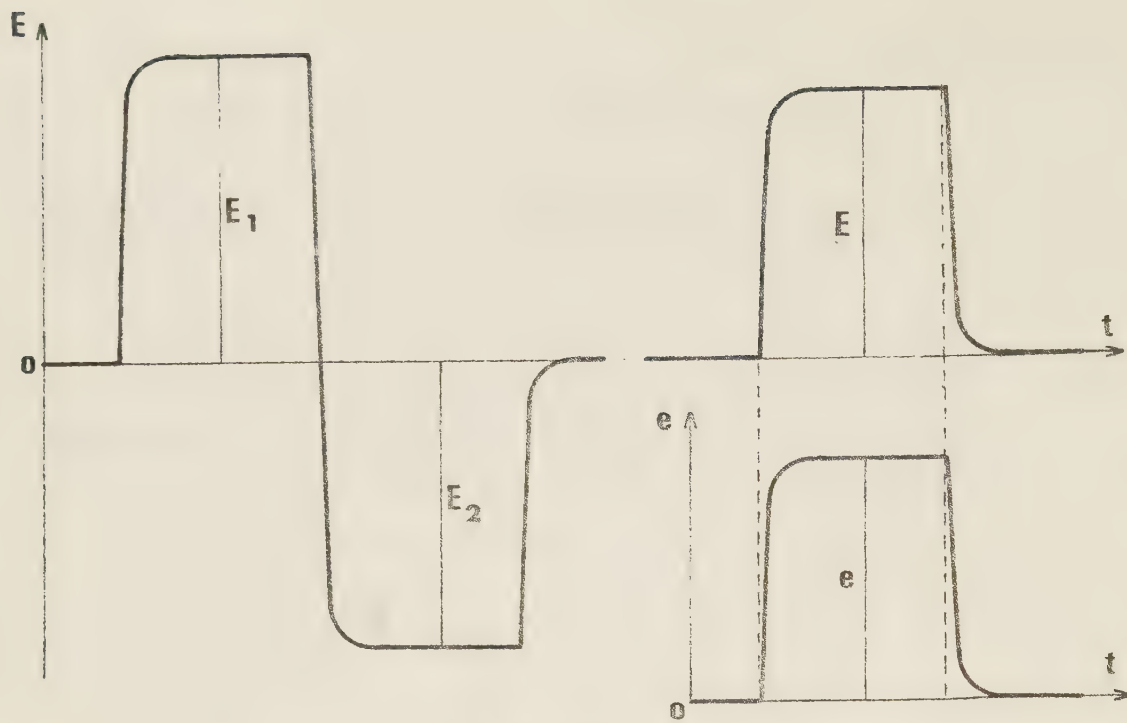


Fig.13

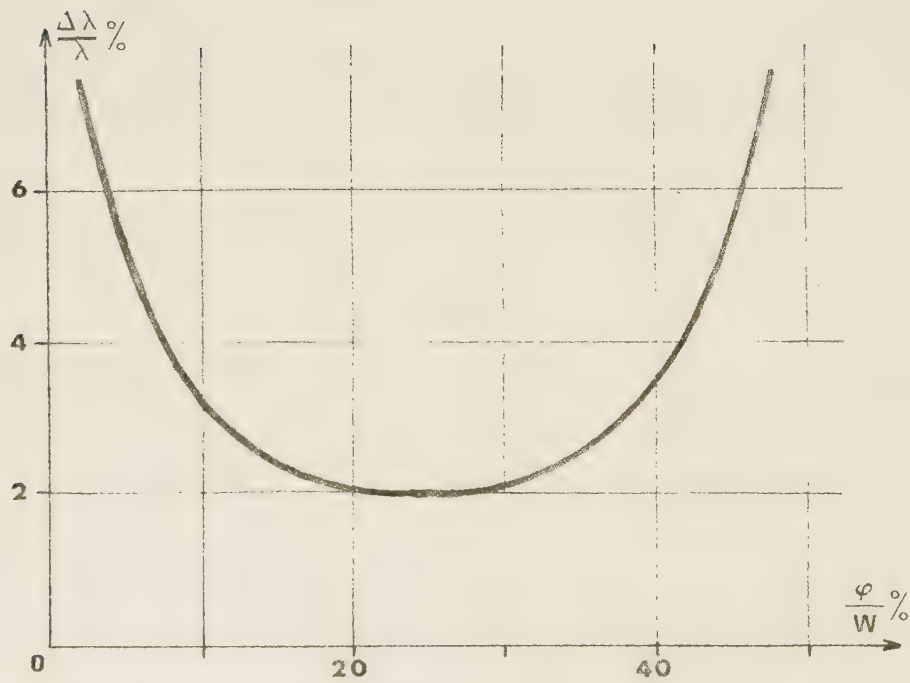


Fig.14

III - 2. MESURES

Un exemple de mesure est donné sur la figure 13 et les résultats expérimentaux sont portés dans le tableau suivant :

Echantillon	S _{mm} ²	L mm	θ °C	$\bar{\kappa}$ mW	ΔT °C	$\lambda \frac{mW}{d^{\circ} cm}$	$\frac{\varphi}{W} \%$
Bi ₂ Te ₃ type N	56,25	19,3	24	0,168	8,5.10 ⁻²	6,77	2,01 %
	56,25	19,3	25	0,010	0,5 "	6,74	1,88
	69,66	15,1	25	0,111	3,6 "	6,68	2,71
	69,66	15,1	22	0,155	4,7 "	7,15	2,95
Bi ₂ Te ₃ type P	67,23	19,3	24	0,220	7,8 "	8,10	2,65
	67,23	19,3	24	0,223	7,6 "	8,41	2,75
Antimoine	50,24	13,14	24	8,71	15,7 "	145	26,2
	50,24	13,14	24	54,30	97,0 "	145	26,1
Fer	28,26	14	22	70,40	49,5 "	705	33,8
	28,26	14	22	70,50	48,3 "	723	34
Acier	78,50	14	24	77,40	27,4 "	503	37,3

III - 3. PRECISION

Nous allons tout d'abord déterminer les meilleures conditions d'utilisation du dispositif pour la mesure de la conductivité thermique. Dans ce but, nous allons exprimer le rapport $\Delta\lambda'/\lambda$ en fonction de E et chercher pour quelle valeur de E ce rapport est minimum, c'est-à-dire la sensibilité maximum.

Soient, p_1 le coefficient d'échange entre chaque barreau de référence et le bloc isotherme de température T, p celui entre les deux barreaux à travers l'échantillon, et T_1 et T_2 les températures des deux jonctions.

Nous avons : $\varphi = p \Delta T = p_1 \Delta T_2$

$$W - \varphi = p_1 \Delta T_1$$

$$\Delta T = \frac{W - 2\varphi}{p_1}$$

$$\begin{aligned} & \text{avec } \left(\begin{aligned} \Delta T &= T_1 - T_2 \\ \Delta T_1 &= T_1 - T \\ \Delta T_2 &= T_2 - T \end{aligned} \right. \\ & \dots \end{aligned}$$

.../...

La conductivité de l'échantillon est :

$$\lambda = \frac{1}{S} \frac{\varphi}{\Delta T} = \frac{1}{S} \frac{P_1 \varphi}{W - 2\varphi}$$

et l'erreur relative sur la mesure de λ est :

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta \varphi \cdot \frac{W}{W-2\varphi}}{\varphi (W-2\varphi)} \quad (\text{Equ. 11})$$

Exprimons φ puis $\Delta \varphi$ en fonction de E :

$$\varphi = W \cdot \frac{E_1 - E}{E_1 + E_2} \quad \Delta \varphi = \frac{W}{E_1 + E_2} \Delta E$$

L'équation 11 devient :

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \Delta E \cdot \frac{(E_1 + E_2)}{(E_1 - E)(E_2 - E_1 + 2E)}$$

La valeur de ΔE est fixée par la précision de l'appareil de mesure utilisé ; elle est par conséquent constante. Le facteur $\Delta \lambda / \lambda$ admet alors un minimum pour $E = (E_1 - E_2)/4$.

Les coefficients k_1 et k_2 étant très peu différents, nous pouvons égaler les f.e.m. E_1 et E_2 : l'incertitude $\Delta \lambda / \lambda$ sera donc minimum pour $E = E_1/2$, c'est-à-dire pour $\varphi = W/4$.

Nous avons donc les meilleures conditions de sensibilité et de précision lorsque le flux φ représente le quart de la puissance totale. Ceci est le cas dans nos mesures, pour l'échantillon d'Antimoine et explique les bons résultats obtenus avec ce matériau.

Nous avons porté sur la figure 14 l'incertitude théorique $\Delta \lambda / \lambda$ en fonction du rapport φ / W en admettant une incertitude ΔE de 1 microvolt sur une f.e.m. E_1 de 100 microvolts.

Cette courbe montre que dans un intervalle de φ / W compris entre 10% et 40%, la précision est meilleure que 3%, la limite atteinte par l'appareillage étant de 2% dans les conditions optima.

Dans la pratique, cette erreur est augmentée par deux facteurs dont le calcul ci-dessus ne tient pas compte. D'une part, il faut ajouter l'erreur sur la mesure des dimensions de l'échantillon soit environ 1%, et d'autre part celle sur la mesure de ΔT obtenue par effet SEEBECK ($e = \alpha \cdot \Delta T$). Cette dernière est la somme des incertitudes relatives sur e et α .

La géométrie des échantillons est, si possible, fixée en fonction de leur conductivité, de façon que lors de la mesure le flux φ soit environ le quart de la puissance totale W . Le coefficient α est déterminé préalablement avec précision à l'aide du dispositif décrit dans le chapitre I.

Dans ces conditions il est possible d'obtenir des résultats avec une précision comprise entre 3% et 7%. Si une très grande précision n'est pas exigée (cas d'une vérification industrielle par exemple), il est beaucoup plus intéressant de faire simultanément la mesure de α et de λ . Dans un choix d'échantillons allant des semiconducteurs jusqu'aux conducteurs moyens tel que l'Antimoine, l'erreur relative sur λ ne dépasse pas 7%. La précision des mesures sur les bons conducteurs varie par contre entre 10 et 20%.

III - 4. CONCLUSION

Ce dispositif permet d'effectuer des mesures absolues de la conductivité thermique sans aucune détermination de température si ce n'est celle du bloc isotherme. La précision sur les résultats est du même ordre de grandeur que celle atteinte avec les différentes méthodes actuelles. Mais, un aspect intéressant réside dans le fait que notre dispositif est susceptible de fournir simultanément le pouvoir thermoélectrique et la conductivité de l'échantillon, ceci en moins d'une heure. D'autre part, il peut être adapté à des mesures sur des isolants thermiques. Il suffit pour cela de fixer un thermocouple différentiel sur les deux barreaux de référence près des jonctions. La conductivité de l'échantillon étant suffisamment faible, on peut évaluer ou même négliger les chutes thermiques aux jonctions. Enfin, comme nous l'avons déjà précisé (page 30), la grande sensibilité de cet appareil permet de l'utiliser pour effectuer des mesures relatives très précises.

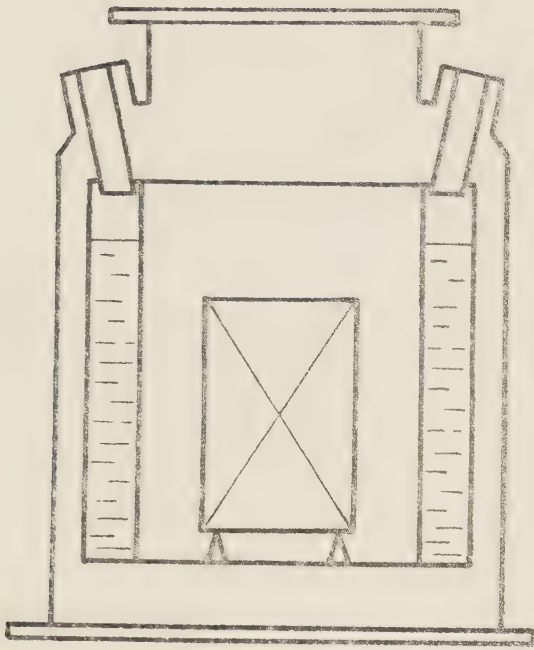


Fig. 15

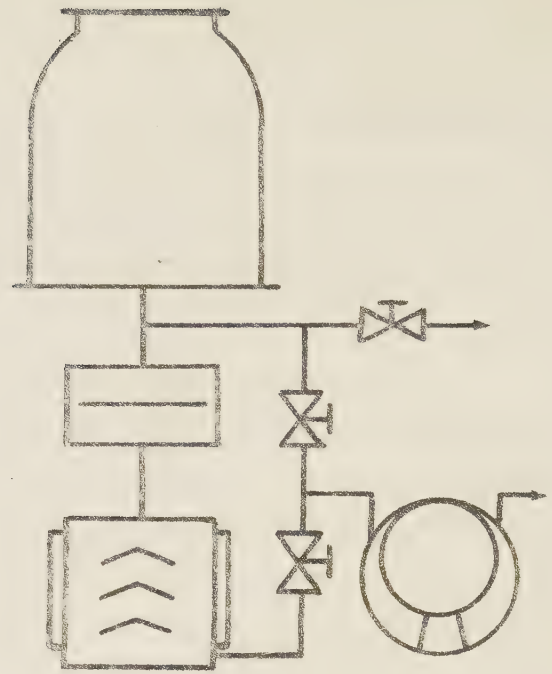


Fig. 16

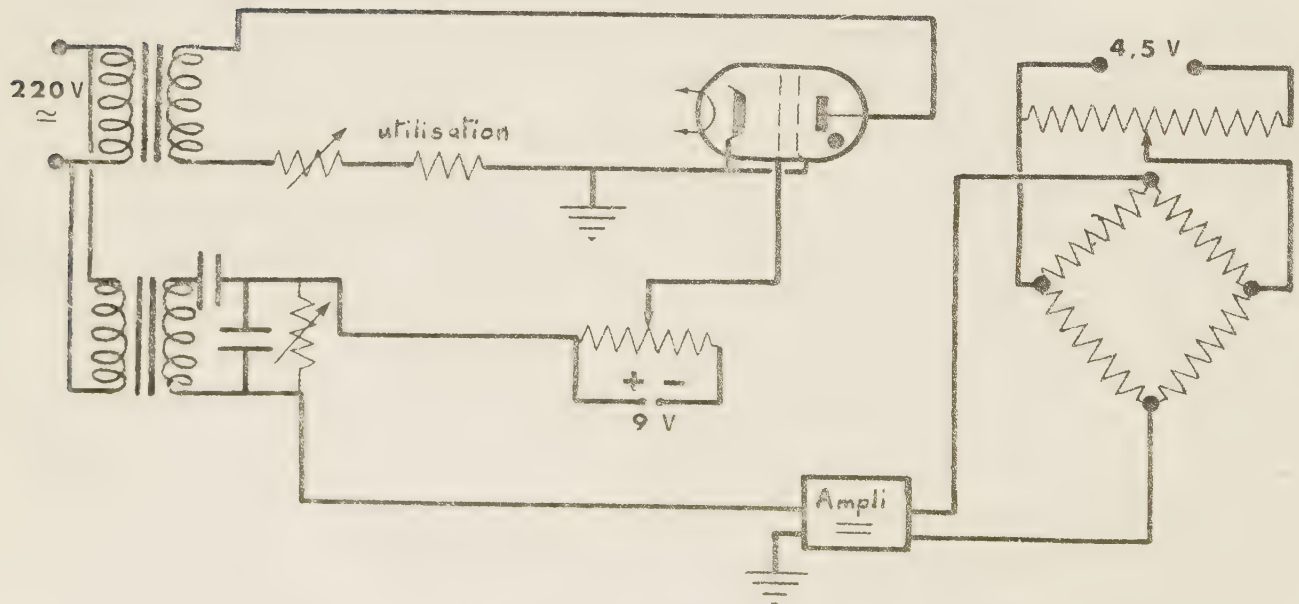


Fig. 17

Régulation

CHAPITRE IV

APPLICATION A LA MESURE DU COEFFICIENT PELTIER

AUX BASSES TEMPERATURES

Les dispositifs décrits précédemment (chapitres I et II), basés sur le principe des calorimètres semi-isothermes à "conduction", se sont avérés fidèles et précis dans le domaine des moyennes températures.

L'importance que prennent actuellement les mesures thermoélectriques sur les semi-conducteurs aux basses températures, nous a conduit à étendre le domaine d'utilisation de ces appareils.

Actuellement, la plupart des dispositifs d'analyse thermique de haute sensibilité n'ont pas encore été utilisés à des températures inférieures à -20°C . Les quelques essais effectués au-dessous de cette température ne semblent pas avoir donné les résultats attendus.

Des considérations d'ordre matériel nous ont obligés, dans un premier temps, à limiter le domaine d'investigation à -150°C .

D'autre part, nous avons voulu conserver les dispositifs précédents sans changement notable de leurs caractéristiques, dans le but de pouvoir les adapter par la suite à des mesures de micro-analyse.

IV - 1. MONTAGE EXPERIMENTAL

IV - 1.1. Réfrigération

Le dispositif de mesure est placé au centre d'un cylindre à double paroi solidaire d'une cloche à vide. La réfrigération est obtenue par introduction d'air liquide entre les deux parois du cylindre (fig. 15). Un groupe de pompage permet l'évacuation de l'air de la cloche jusqu'à une pression de 10^{-5} Torr (fig. 16).

Ces conditions expérimentales ont pour but d'éviter toute condensation perturbatrice sur l'appareil de mesure (un flux de condensation de 1 mg/h de vapeur d'eau représente un flux thermique parasite de 0,6 mW, du même ordre de grandeur que la puissance à mesurer !)

De plus, les pertes par convection sont éliminées et le transfert de chaleur entre l'appareil de mesure et le réfrigérant se fait uniquement par rayonnement. Ce mode de transfert permet un refroidissement uniforme de toute la surface du dispositif et n'introduit ainsi aucun déséquilibre dans la détection différentielle. Ceci est vérifié par l'enregistrement d'un "zéro" stable et sans dérive lors de descente en température, malgré la sensibilité importante du dispositif.

Il est possible d'effectuer des mesures continues entre la température ambiante et -150°C . La durée de l'opération est de 36 à 48 heures, la recharge en air liquide se faisant toutes les 12 heures.

Le polissage des parois en regard de la cloche et du cylindre diminue considérablement la consommation en air liquide et évite un abaissement trop important de la température de la cloche elle-même.

Un dispositif automatique reproduit un cycle de mesure toutes les heures. Chaque cycle comporte successivement deux étalonnages par effet JOULE et deux effets PELTIER (fig. 7, page 12).

IV - 2.2. Régulation et programmation de la température

La descente en température est suffisamment lente pour effectuer des mesures précises en continu. Néanmoins, une régulation permet de fixer la température du dispositif ou d'imposer un programme de chauffe ou de refroidissement (fig. 17).

Cette régulation est obtenue par la commande d'un effet JOULE dissipé autour du bloc de mesure.

Le capteur est constitué par deux résistances de platine de 100 ohms chacune. Elles forment une des branches d'un pont de WHEASTONE comprenant en outre la résistance de programmation.

Un écart ΔT entre la température imposée et celle du bloc entraîne un déséquilibre du pont et par conséquent une d.d.p. Δe .

Après amplification, cette tension assure la commande verticale d'un thyatron alimentant la résistance de chauffage

Cette dernière est obtenue par un dépôt d'argent réparti en plusieurs spirales sur un cylindre de clinquant de cuivre isolé, dans lequel est introduit le bloc de mesure. Une mince couche isolante les maintient parfaitement concentriques, et contient d'autre part les deux résistances planes de platine de faible inertie thermique.

La puissance nécessaire pour maintenir le bloc à une température comprise entre -150°C et 0°C varie entre 0 et 8 watts environ. Ceci permet l'utilisation d'un thyatron de faible puissance (PL2D21).

IV - 1.3. Dispositif de mesure

Le dispositif devant fonctionner sous vide, il faut établir une conduction constante entre ses divers éléments. En effet, sous vide, la pellicule d'air qui existe entre eux disparaît, ce qui entraîne des variations aléatoires de la sensibilité et de la constante de temps (Equ. 2, p. 6)

A cet effet, nous avons supprimé cette couche d'air en noyant les barreaux de référence ainsi que la thermopile dans différents produits polymérisables coulés sous vide primaire. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des élastomères silicones en pâte fluide qui se vulcanisent à la température ambiante par addition d'un catalyseur (Silastène RTV 501 et 730).

Nous avons ainsi réalisé un dispositif qui fonctionne parfaitement sous vide et dont les caractéristiques sont meilleures que celles du dispositif précédent : la sensibilité est doublée ($13 \mu\text{V/mW}$ au lieu de $5,35 \mu\text{V/mW}$) alors que la constante de temps n'a pas considérablement augmenté (37 secondes au lieu de 70 secondes).

La sensibilité et la constante de temps n'ont pas varié dans les mêmes proportions : cela vient du fait que l'équation 2 n'est plus valable. En effet, dans le dispositif moyeu, nous ne pouvons plus négliger les pertes de chaleur allant de la pile thermo-électrique vers le bloc, et il est difficile de les évaluer.

Si les mesures sont valides écartant entière satisfaction, par contre il n'en est pas de même lorsque l'on veut abaisser la température de l'appareil de mesure. A partir de -70°C , les élastomères perdent leur élasticité, et la grande différence entre leurs coefficients de dilatation et ceux des métaux fait apparaître des décollements et des fissures ; ce qui entraîne des variations importantes et non reproductibles dans les échanges thermiques entre les divers éléments du dispositif.

La solution qui s'impose est d'utiliser le dispositif initial en remplaçant la pellicule d'air existant entre les différents éléments par un liquide à bas point de congélation, ayant une grande stabilité thermique et une faible tension de vapeur.

Nous avons utilisé des liquides silicones qui restent fluides jusqu'à -80°C (diméthylpolysiloxanes).

Il est toutefois possible d'effectuer des mesures correctes jusqu'à -150°C à condition de refaire un étalonnage avant chaque mesure. L'avantage que présente l'utilisation des liquides silicones réside dans le fait qu'au-dessus de la température de solidification de ces produits, le dispositif reprend toujours ses caractéristiques initiales, même s'il a fonctionné en-dessous de cette température. Par contre, le dispositif utilisant les silastènes, ne reprend pas ses caractéristiques initiales après fonctionnement en-dessous de -70°C . Il donne de très bons résultats entre la température ambiante et -70°C , mais ne doit donc pas être porté en-dessous de cette température.

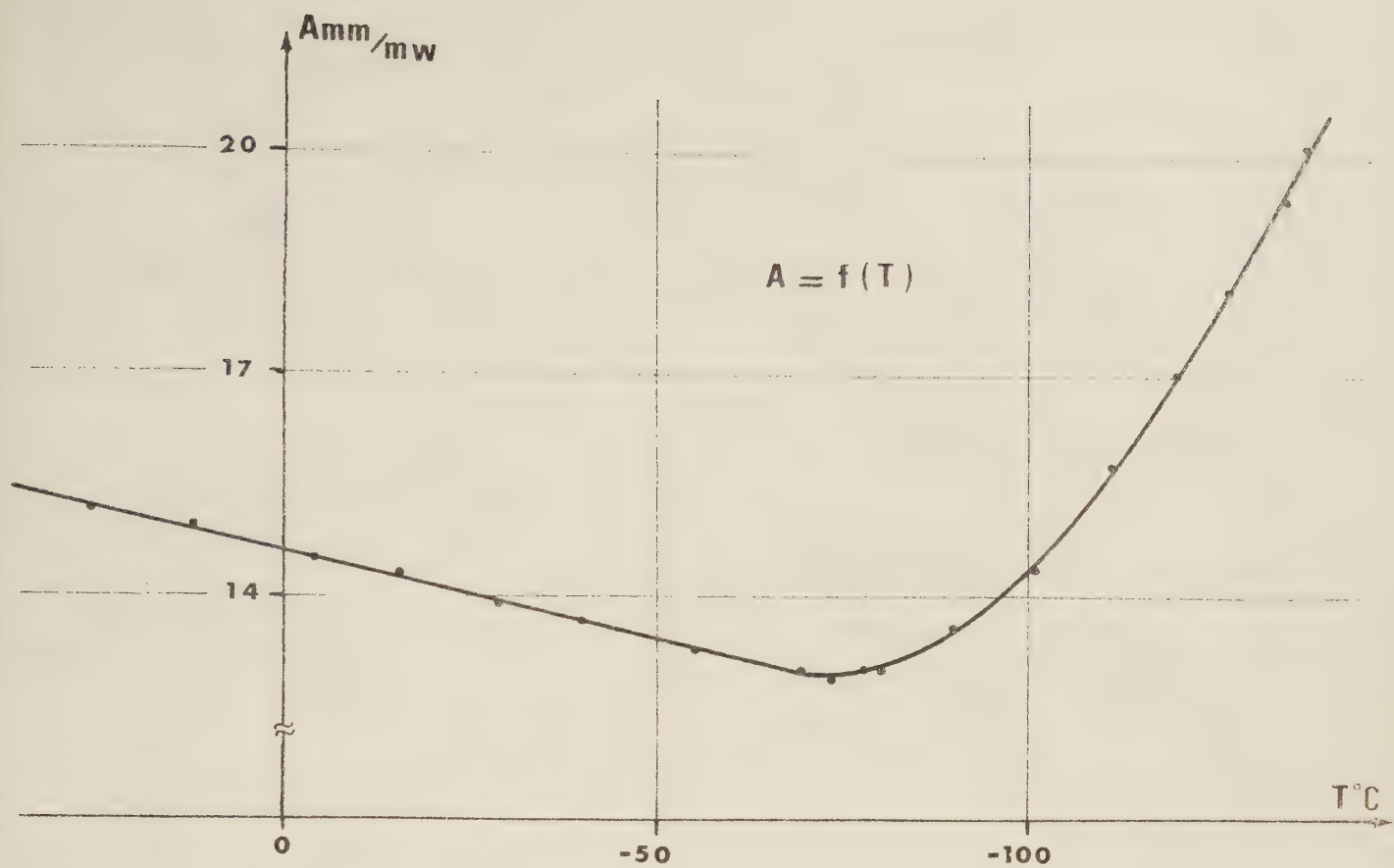


Fig. 18

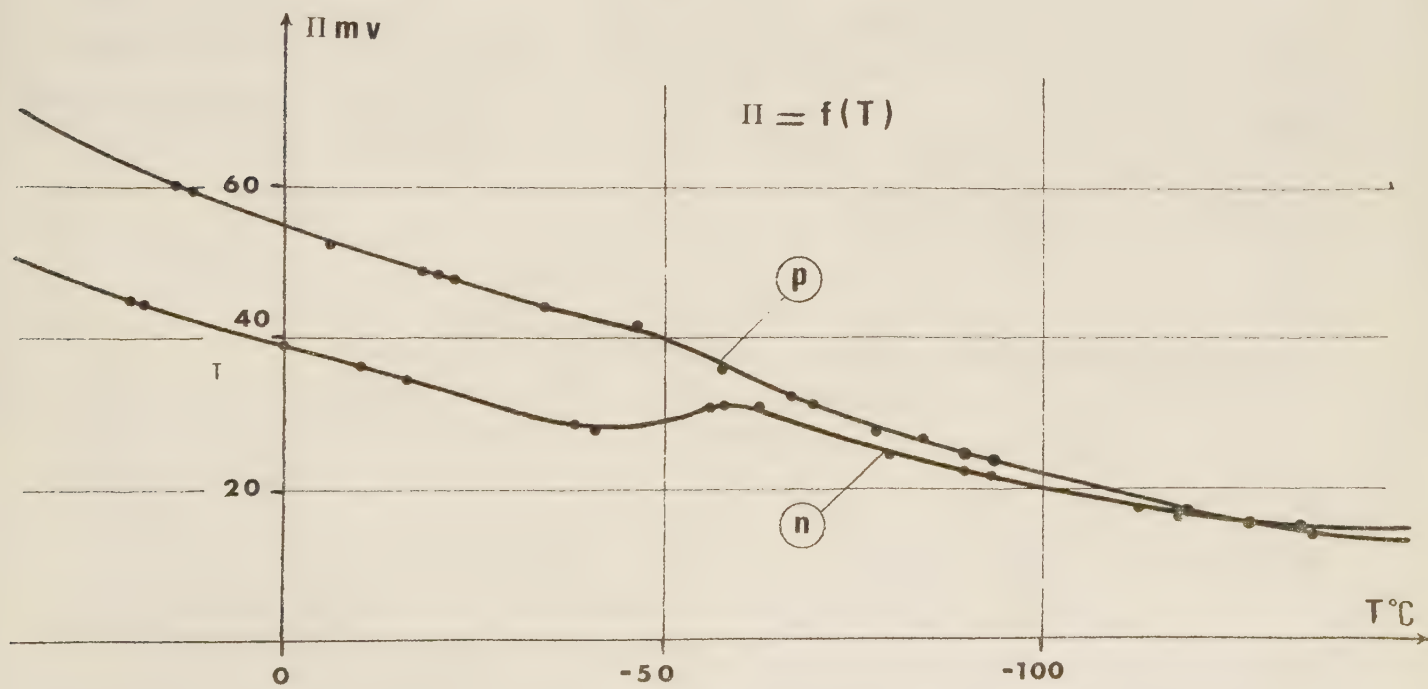


Fig. 19

IV - 2. RESULTATS

Les mesures suivantes ont été effectuées avec le dispositif décrit au chapitre I.

IV - 2. 1. Sensibilité

La variation observée du coefficient de sensibilité en fonction de la température est représentée par la figure 18.

Entre l'ambiante et -80°C la variation de la sensibilité est linéaire et correspond à la chute du pouvoir thermoélectrique des couples constituant la thermopile. Au-dessous de -80°C , cette variation s'inverse et la sensibilité atteint 1,5 fois sa valeur initiale à -150°C . Ce phénomène est dû à la congélation du liquide interstitiel ; il apparaît peu à peu des discontinuités locales qui changent les échanges thermiques. La sensibilité et la constante de temps varient ici dans les mêmes proportions.

Lorsque la température remonte, les discontinuités s'éliminent, ce qui assure une bonne reproduction des mesures. Le changement de pente de la courbe de sensibilité n'influence pas les mesures du coefficient PELTIER, mais peut se révéler gênant pour l'analyse enthalpique différentielle.

IV - 2. 2. Mesure du pouvoir thermoélectrique

Nous avons déterminé la variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température sur des échantillons de Tellure de Bismuth, type P et N. Les résultats obtenus sont portés sur les figures 19 et 20.

En valeur absolue, le coefficient α des deux échantillons croît avec la température, conformément à la littérature (19). Les courbes obtenues présentent deux parties pratiquement linéaires

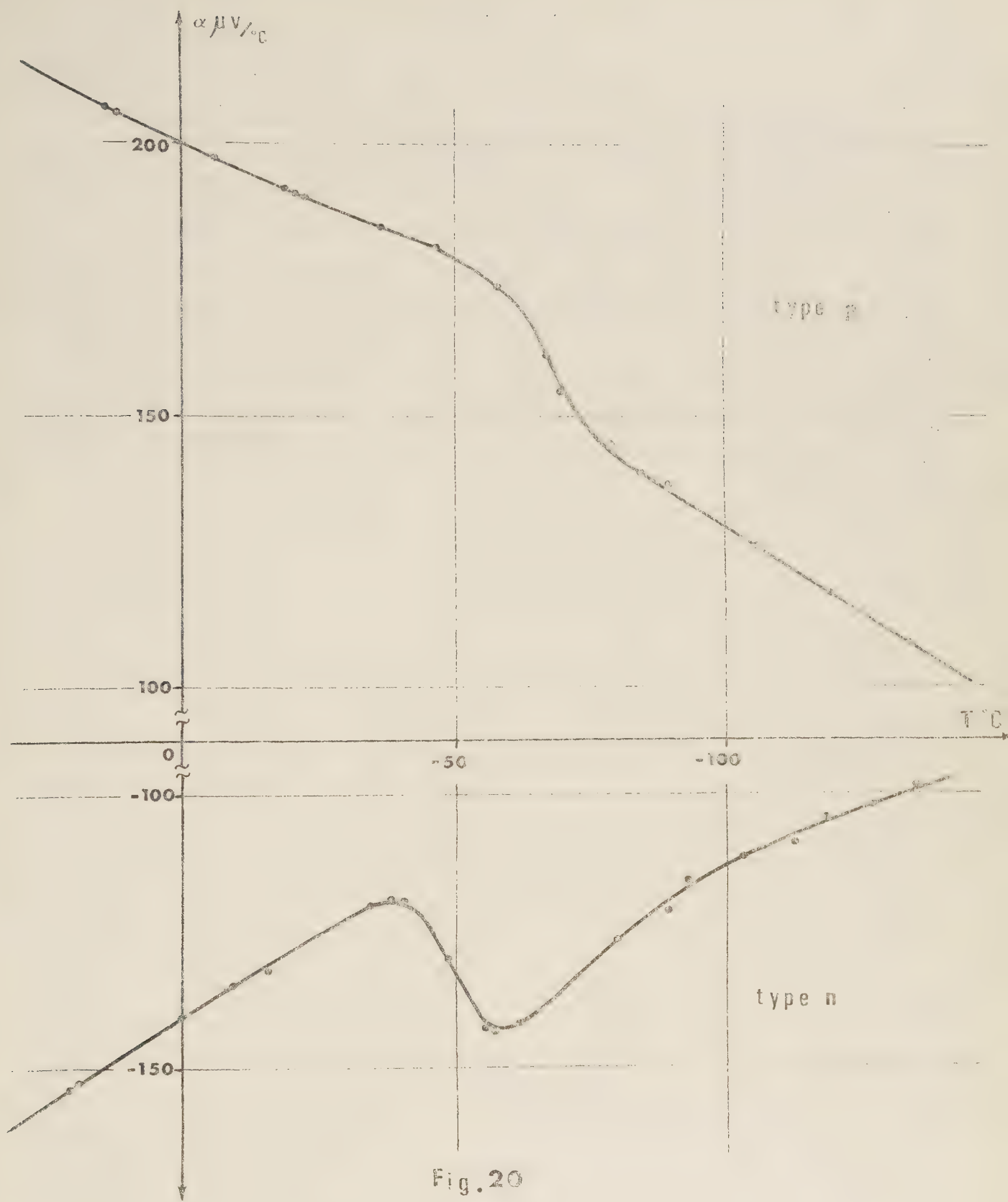


Fig. 20

dans les deux intervalles de température : 25°C à -40°C et -80°C à -150°C . Entre -40°C et -80°C , les courbes s'écartent de la courbe théorique. Ce phénomène est vraisemblablement dû au fait que les matériaux étudiés sont frittés alors que le comportement théorique a été établi à partir d'échantillons monocristallins.

Malgré cette légère anomalie, les parties linéaires des courbes nous permettent d'envisager l'emploi de ces semi-conducteurs frittés comme éléments détecteurs pour les mesures thermiques aux basses températures. Nous pouvons ainsi augmenter considérablement la sensibilité de nos appareils. Des liquides à plus bas point de congélation nous permettront bientôt d'étendre plus loin le domaine de température.

CONCLUSIONS

Dans une première partie de ce travail, nous nous sommes attachés à mettre au point un dispositif de mesure précise du coefficient PELTIER, et nous avons présenté les résultats obtenus à la température ambiante.

L'intérêt que présentent ces mesures aux basses températures nous a poussé à utiliser ce dispositif jusqu'à -150°C . Nous avons en partie résolu ce problème et avons précisé les résultats obtenus sur le Tellure de Bismuth fritté.

Ce dispositif, bien que permettant des mesures très précises nécessite l'emploi d'échantillons constitués de trois grands barreaux identiques. C'est pourquoi, dans une seconde partie, nous avons réalisé un dispositif de conception et de maniement plus simples, adapté aux petits échantillons de forme quelconque, et permettant en outre la détermination des conductivités thermiques.

Nous avons montré que les dimensions réduites de ces échantillons introduisent une erreur systématique sur les mesures, mais qu'il est possible de l'évaluer.

Un grand avantage de ce dispositif réside dans sa très grande sensibilité et dans l'utilisation de modules thermoélectriques commerciaux à semi-conducteurs comme éléments détecteurs. Son faible temps de réponse et sa simplicité en font un instrument de mesures industrielles.

Le développement actuel de la thermoélectricité et l'élaboration de matériaux semi-conducteurs nouveaux nous laissent envisager une amélioration des caractéristiques de nos appareils ainsi que leur adaptation à des mesures thermiques quelconques dans un plus large domaine de température.

ANNEXE I

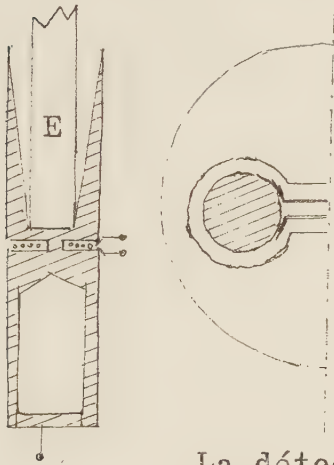
=====

DESCRIPTION DU DISPOSITIF DE MESURES PRECISES

=====

Le bloc isotherme est constitué d'un cylindre en laiton dans lequel sont usinées deux alvéoles cylindriques diamétralement opposées et dont les axes sont parallèles à l'axe du cylindre. Ces deux alvéoles sont reliées entre elles par une saignée. Dans chaque alvéole est logé un manchon mince en afcoeur dans lequel vient s'adapter le barreau de référence.

Nous avons choisi le cuivre pour métal de référence en raison de sa bonne conductivité thermique et électrique ainsi que de sa bonne tenue mécanique. De cette façon les fils de sortie, eux-mêmes en cuivre, n'introduisent pas de chaleur PELTIER ou de F. e. m. t. parasites. Chaque barreau présente à sa partie supérieure une cavité



tronc-conique évitant que l'échantillon ne touche les parois latérales. Ainsi, le contact électrique se fait uniquement sur le fond de la cavité.

Quelques gouttes de mercure peuvent améliorer ce contact. Au niveau de ce dernier, une profonde saignée permet de loger un bobinage en fil de constantan de 5/100mm de diamètre.

La partie inférieure du barreau est évidée de façon à réduire la constante de temps de l'appareil.

La détection est assurée par deux piles thermoélectriques en série, de 25 couples chromel-constantan chacune. Chaque double rangée de soudures vient s'appuyer sur un cylindre de référence. L'isolement électrique est obtenu par une bande de mylar de 4/100mm d'épaisseur.

Pour éviter l'influence des chocs thermiques extérieurs, l'ensemble est protégé par une enceinte thermostatée.

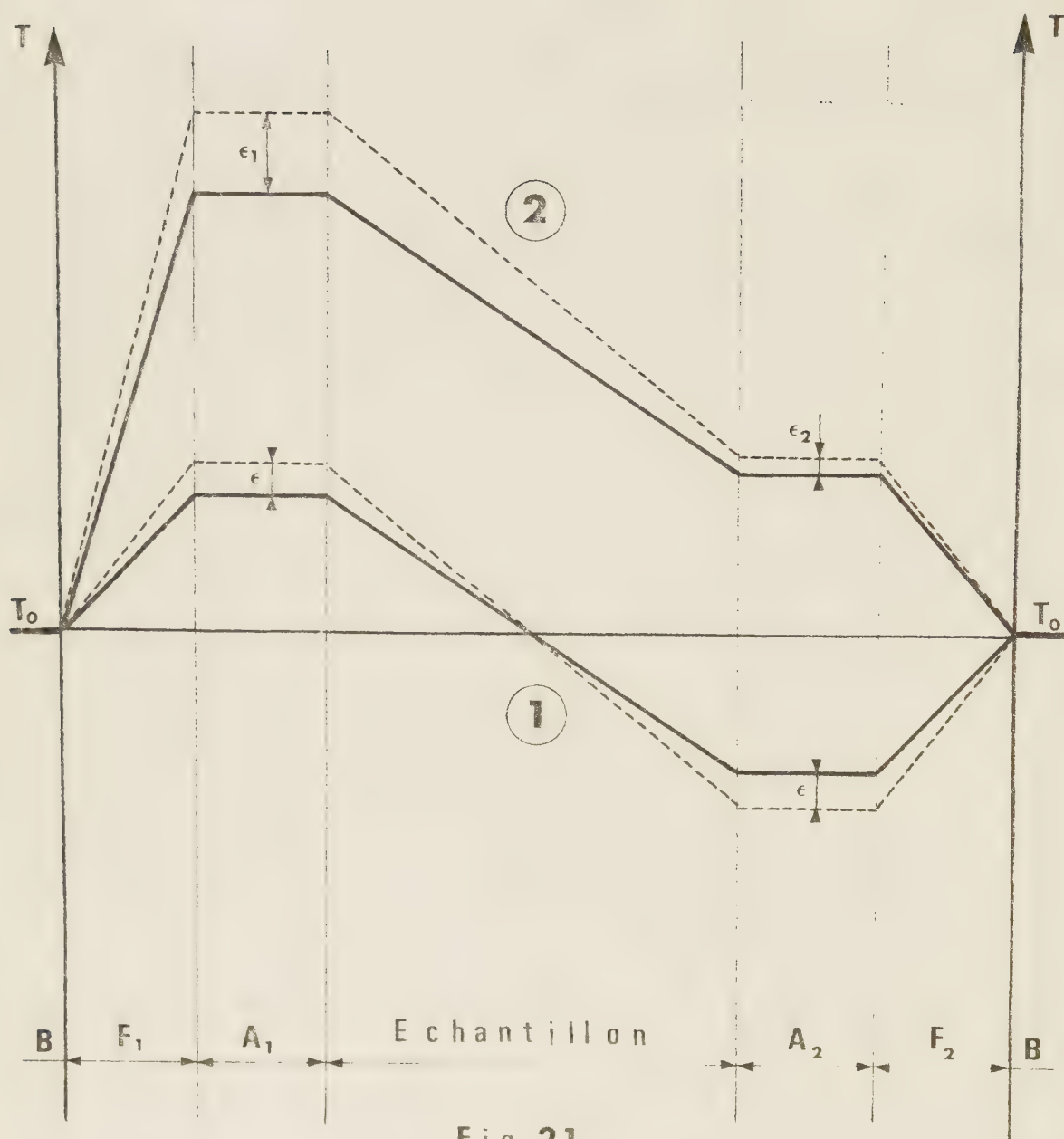


Fig.21

R e p a r t i t i o n s d e s t e m p e r a t u r e s

ANNEXE II

ERREUR DUE AUX PERTES PAR ECHANGES SUPERFICIELLS

De nombreuses mesures sous vide ont montré que les pertes dues à la convection sont négligeables. C'est pourquoi, nous étudierons uniquement l'influence des pertes par rayonnement.

Nous avons vu (chapitre I et II) que les deux dispositifs étaient basés sur un même principe de fluxmètres différentiels. En raison de la conception du premier dispositif, seules les pertes subies par l'échantillon sont à prendre en considération. Dans le deuxième dispositif, par contre, il faut tenir compte des pertes supplémentaires subies au niveau des barreaux de référence. Evaluons ces pertes dans ce cas défavorable.

La répartition des températures dans les divers éléments du dispositif, due au passage d'un courant I dans le thermoélément $A_1 - E - A_2$ est représentée par la courbe en traits interrompus 1 sur la figure 21. C'est une répartition théorique qui ne tient pas compte des chutes de températures due aux résistances de passage, ni des pertes de chaleur par rayonnement. Ces dernières tendent respectivement à abaisser et élever la température des deux barreaux de référence A_1 et A_2 d'une quantité ε . La courbe en trait continu 1 donne la répartition réelle de la température. Les pertes entraînent une diminution de la valeur de f.e.m. délivrée par les deux fluxmètres branchés en opposition proportionnelle à 2ε .

Lors de l'étalonnage par une puissance JOULE équivalente à $2\bar{M}I$, les répartitions des températures théoriques et réelles sont illustrées par les courbes 2. La diminution de la f.e.m. est proportionnelle à $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$. ε_1 et ε_2 représentent respectivement l'écart entre la valeur théorique et la valeur réelle de la température des deux barreaux A_1 et A_2 .

L'erreur ainsi commise sur la mesure du coefficient PELTIER $\bar{R}$ est proportionnelle à $[2\varepsilon - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)]$.

Les pertes totales dûes au rayonnement sont de l'ordre de 5% de la puissance fournie. Or, les deux termes 2ϵ et $(\epsilon_1 - \epsilon_2)$ diffèrent entre eux d'une valeur qui ne dépasse pas 10% dans les cas les plus défavorables. L'erreur sur la mesure de $\bar{u}$ est par conséquent inférieure à 0,5%.

BIBLIOGRAPHIE

1 - OUVRAGES GENERAUX

- I.B. CADOFF, E.MILLER : Thermoelectric materials and devices
Chapmann and Hall, LTD, London - 1960
- J. KAYE, J.A. WELSH : Direct Conversion of heat to electricity
John Wiley and Sons, Inc., New-York-London, 1960
- P.H.EGLI : Thermoelectricity, John Wiley and Sons, Inc. New-York-London
1960
- R.R. HEIKES, R.W. URE Jr. : Thermoelectricity - Interscience Publishers
New-York-London, 1961

2 - REFERENCES

- 1 - T.C. HARMAN, J.H. CAHN, M.J. LOGAN, J.Appl.Phys. 1959, 30 n°9-1351
- 2 - TESTARDI, Mc CONNEL, Rev. Sc. Instr. 1961, 32 n° 9, 1067-8
- 3 - G.J.B. CRAWFORD, Rev. Sc. Instr. 1961, 32, n° 3, 353-4
- 4 - J.E. IVORY, Rev. Sc. Instr. 1962, 33, n° 9, 992-993
- 5 - A.F. IOFFE, Semiconductor Thermoelements, Infosearch London,
1957, 132
- 6 - W. MEISSNER, H. REDDEMANN, Hnd Exp. Phys. II, Leipzig, 1935 395-490
- 7 - J.F. GOFF, J. Appl. Phys. 1964, 35, n° 10, 2919-27
- 8 - GOTTSTEIN, Ann. Phys. 1914, 43, 1079
- 9 - A.F. IOFFE, L.S. STILBANS, T.S. STAVITSKAIA, E.K. IORDANNICHVILI
1958 Le refroidissement thermoélectrique, Eyrolles Paris 43-47
- 10- I.B. CADOFF, E. MILLER, Chapmann-Hall LTP London 1960 84-93
- 11- E.H. PUTLEY, Proc. Phys. Soc. London, 1955, 35, 1368
- 12- M.C. LEVENQ, J.L. PETIT, R.BERNARD, C.R. Acad. Sci. 1964 259, 1390-3
- 13- J.L. PETIT, L. SICARD, L.EYRAUD, C.R. Acad.Sc. 1961 252, N°12 1740-42
- 14- J.L. MACQUERON, Thèse, Marseille, 1965, 25
- 15- J.L. MACQUERON, G. SINICKI, R. BERNARD, C.R. Acad.Sc. 1964 259
1031-33
- 16- J.L. MACQUERON, A. NOUAILHAT, F.DAVOINE, C.R. Acad. Sc. 1964,
258, 845-7
- 17- J. TAVERNIER, Thèse, Paris, 1959
- 18- G. WEILL, J. Phys. Rad. 1962, 23, n° 3, 15-20 A
- 19- J. RUPPRECHT, Z. Angw. Phys. 1963, 16, n° 5, 304-7

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	Page 1
CHAPITRE I - <u>MESURE PRECISE DU COEFFICIENT PELTIER</u>	" 5
I.1. Dispositif	" 5
I.2. Principe de la mesure	" 7
I.2.1. Détermination de A	
I.2.2. Détermination de ΔA	
I.3. Résultats	"
I.3.1. Sensibilité	
I.3.2. Constante de temps	
I.3.3. Influence de l'emplacement de l'étalonnage	
I.3.4. Pratique de la mesure de $\bar{u}$	
I.3.5. Résultats expérimentaux	
I.4. Conclusion	17
CHAPITRE II - <u>MESURE DU COEFFICIENT PELTIER SUR LES</u> <u>PETITS ECHANTILLONS</u>	19
II.1. Dispositif	19
II.2. Principe de la mesure	22
II.2.1. Détermination théorique de $\bar{u}$	
II.2.2. Détermination expérimentale directe	
II.2.3. Détermination par compensation	
II.2.4. Détermination par compensation double	
II.2.5. Cas particulier	
II.3. Résultats	27
II.3.1. Sensibilité	
II.3.2. Constante de temps	
II.3.3. Résultats expérimentaux	
II.3.4. Interprétation	
II.4. Conclusion	29

CHAPITRE III - <u>APPLICATION A LA DETERMINATION</u>	Page
<u>DES CONDUCTIVITES THERMIQUES</u>	31
III.1. Principe	31
III.2. Mesures	33
III.3. Précision	33
III.4. Conclusion.....	35
CHAPITRE IV - <u>APPLICATION A LA MESURE DU COEFFICIENT</u>	
<u>PELTIER AUX BASSES TEMPERATURES</u>	37
IV.1. Montage expérimental	37
IV.1.1. Réfrigération	
IV.1.2. Régulation et Programmation	
IV.1.3. Dispositif de mesure	
IV.2. Résultats	42
IV.2.1. Sensibilité	
IV.2.2. Mesure du pouvoir thermoélectrique	
CONCLUSION	45
Annexe I - Description du dispositif de mesures précises	47
Annexe II - Erreur due aux pertes par échanges superficiels .	49
BIBLIOGRAPHIE	51

DEUXIEME THESE

=====

Propositions données par la Faculté :

"L'EFFET HALL DANS LES POUDRES"

VU :

Les Membres du Jury :

M. R. BERNARD, Président

MM.S. TEICHNER (

F. DAVOINE)Examineurs

H. GUENOC (

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des
Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 19 Mai 1965

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

